ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · K. L. WOLF

24. BAND, HEFT 2/3

MIT 19 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physikal. Ch. (B)

Ausgegeben Januar 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

E. Horn und *M. Polanyi*, Über die Isolierung von freien Pheny-Radikalen bei der Reaktion von *Na*-Dampf mit Brombenzol. (Eingegangen am 15. 12. 33.)

M. Volmer und *H. Briske*, Studien über den Zerfall von Stickoxydul. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 33.)

E. Neshagen, Induktionen im Benzolmolekül. (Eingegangen am 3. 11. 33.)

J. H. de Boer und *J. F. H. Custers*, Über die Natur der Adsorptionskräfte. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 33.)

J. H. de Boer und *J. F. H. Custers*, Lichtabsorptionskurven von adsorbierten Paranitrophenolmolekülen und deren Analyse. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 33.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen.

1. Mitteilung[1]): Allgemeine Einführung.

Von

K. Fajans.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 33.)

Inhalt.

---

[1]) Zugleich XXX. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von den anderen Arbeiten werden hier und in den anschliessenden Mitteilungen 2 bis 7 (XXXI bis XXXVI) abgekürzt zitiert werden: Mitteilungen über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen (Z. physikal. Ch. (B) **24**, 155—214). 2: J. Wüst und H. Reindel, S. 155 (XXXI). 3: M. A. Bredig, Th. v. Hirsch und J. Wüst, S. 177 (XXXII). 4: M. A. Bredig und F. K. V. Koch, S. 187 (XXXIII). 5: F. K. V. Koch und H. Kohner, S. 194 (XXXIV). 6: P. Hölemann und H. Goldschmidt, S. 199 (XXXV). 7: H. Goldschmidt und P. Hölemann, S. 210 (XXXVI). Ferner I: K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1924. II: K. Fajans und C. A. Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 249. 1926. III: K. Fajans, Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927. IV: K. Fajans, Z. physikal. Ch. **130**, 724. 1927. V: K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. VII: K. Fajans, Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928 (zusammenfassende Arbeit). VIII: K. Fajans, Z. physikal. Ch. **137**, 361. 1928. XI: W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. XVI: P. Wulff und A. Heigl, Z. Krist. **77**, 84. 1931. XVII: P. Wulff und H. K. Cameron, Z. physikal. Ch. (B) **10**, **347**. 1930. XXI: K. Fajans, P. Hölemann und Z. Shibata, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 354. 1931. XXII: G. Pesce, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 295. 1932. XXIII: W. Geffcken, Ch. Beckmann und A. Kruis, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 398. 1933. XXV: P. Wulff, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 368. 1933. XXVII: P. Wulff und D. Schaller, Z. Krist. **87**, 43. 1934. XXVIII: P. Wulff und A. King, Z. Krist. **87**, 72. 1934. XXIX: W. Geffcken und A. Kruis, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 175. 1933. XXXVII: G. Pesce und P. Hölemann. Z. Elektrochem. **40**, 1. 1934. Die Ergebnisse der öfters erwähnten, im April 1933 eingereichten Dissertation von R. Lühdemann werden etwas später veröffentlicht werden.

magnetischen Suszeptibilität. c) Theoretische Berechnungen der Ionenrefraktionen. α) Allgemeines. β) Refraktion des Lithiumions. γ) Berechnungen von BORN und HEISENBERG. δ) Berechnungen von PAULING. — V. Über eine neue Beziehung betreffend die Änderungen der Refraktion bei Protonenanlagerung. 1. Allgemeines. 2. Eine Beziehung zwischen Q^{I} und R^{I} für Halogenionen. 3. Beziehung zwischen Q^{II} und R^{II}. 4. Berechnung von R^{I} aus R^{II}. 5. Anwendung der neuen Beziehung auf die Protonenanlagerung an einfach geladene Anionen. 6. Ist Q vom Ladungszustand abhängig? a) Kein nachweisbarer Unterschied zwischen einfach geladenen Ionen und neutralen Molekülen. b) Verstärkung des Effektes bei doppelt geladenen Anionen. — VI. Refraktometrisches Verhalten und Charakter der chemischen Bindung. — VII. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

In der Arbeit von FAJANS und JOOS (I) wurde das damals (1924) vorliegende experimentelle Material über Refraktion[1]) einer systematischen Prüfung auf Abweichungen der LORENTZ-LORENZschen Funktion von der Additivität unterworfen, wobei diese Abweichungen als refraktometrische Effekte der Einwirkung der Kraftfelder von Ionen und Molekülen auf die Elektronensysteme[2]) benachbarter Teilchen gedeutet werden konnten. Um die zum Vorschein gebrachten Gesetzmässigkeiten zu sichern, zu erweitern und dem theoretischen Verständnis näher bringen zu können, wurden seitdem im hiesigen Laboratorium ausgedehnte Messungen unternommen, einerseits an einheitlichen Stoffen im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand, andererseits an Lösungen, und zwar besonders von Elektrolyten, zum Teil aber, um die Einwirkung von Neutralmolekülen aufeinander zu untersuchen, auch an Lösungen nichtdissoziierender (hauptsächlich organischer) Stoffe. Von diesen Untersuchungen sind Messungen an Gasen und Dämpfen, teils aus äusseren, teils aus folgenden Gründen, in den bisherigen Mitteilungen noch nicht näher[3]) berücksichtigt worden. Bei den betreffenden, in den anschliessenden Mitteilungen 2 bis 7 bis zu Temperaturen von etwa 700° C ausgedehnten interferome-

[1]) Auf dem Gebiete der gelösten Elektrolyte wurden hauptsächlich die überaus wertvollen Ergebnisse von A. HEYDWEILLER und seiner Mitarbeiter benutzt, welche damals noch nicht vollständig veröffentlicht waren und mir von Herrn HEYDWEILLER in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt wurden. Sie sind dann ausführlich mitgeteilt worden in der zusammenfassenden Arbeit von A. HEYDWEILLER, Physikal. Z. **26**, 526—556, 1925, welche im folgenden gemeint wird, wenn von Resultaten von HEYDWEILLER die Rede sein wird. [2]) Diese Beeinflussung der Elektronensysteme wurde, ganz unabhängig von ihrer näheren theoretischen Deutung, oft als Deformation der Elektronenhüllen bezeichnet. [3]) Einige Resultate sind von mir in der VII. Mitteilung (1928) S. 516 kurz diskutiert worden.

trischen Messungen[1]), hauptsächlich an Salzdämpfen, musste eine grössere Reihe von experimentellen Schwierigkeiten und Fehlerquellen allmählich beseitigt werden, bis eine zur Beurteilung der zum Teil kleinen Abweichungen der Molrefraktion von der Additivität ausreichende Sicherheit und Genauigkeit der Resultate erzielt worden war. Nachdem nun in den neuesten Messungen frühere nicht genügend sicher erscheinende Resultate nachgeprüft und erfreulicherweise als zuverlässig erwiesen werden konnten, sei jetzt die ganze Untersuchungsreihe zusammenhängend mitgeteilt, wodurch naturgemäss auch eine sehr erhebliche Raumersparnis gegen auf mehrere Jahre verteilte Einzelveröffentlichungen erzielt werden kann. In der vorliegenden 1. Mitteilung sei zur Erläuterung des Zusammenhanges zwischen den folgenden sechs Mitteilungen eine kurze Übersicht über den Zweck der Messungen und die Entwicklung der Methodik gegeben, ferner seien hier die erzielten Ergebnisse von einem etwas allgemeineren Standpunkt diskutiert.

II. Ziel der Untersuchungen.

Durch Messungen der Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen war beabsichtigt worden folgende drei Hauptfragen zu fördern:

1. Von welchen Änderungen der optischen Eigenschaften wird die Bildung von Verbindungen aus freien gasförmigen Ionen bzw. aus Atomen begleitet und in welchem Zusammenhang stehen diese Änderungen mit dem chemischen Bindungstypus der Verbindungen?

Die Prüfung der ersten Teilfrage hat bereits Fajans und Joos (I, vgl. auch VII) zur Aufstellung von einfachen Gesetzmässigkeiten[2]), geführt, die sich folgendermassen zusammenfassen lassen:

Edelgasähnliche Kationen (Anionen) erniedrigen (erhöhen) die Refraktion benachbarter Anionen (Kationen), und zwar um so stärker je kleiner das Kation (Anion) ist und je höhere Ladung es trägt, sowie je grösser die Deformierbarkeit (Refraktion) des Anions (Kations) ist (vgl. dazu z. B. Mitt. 3, S. 184).

---

[1]) Zur Zeit sind Versuche bei 900° C im Gange. [2]) Vgl. auch deren Anwendung auf neuere Messungen von M. Haase (Z. Krist. **65**, 509. 1927) an Verbindungen der Erdalkalimetalle mit den Elementen der Sauerstoffgruppe bei K. Fajans (Z. Krist. **66**, 324. 1928).

Neuere Messungen an Kristallen von P. WULFF mit A. HEIGL (XVI), H. K. CAMERON (XVII), D. SCHALLER (XXVII) und A. KING (XXVIII) haben bei Verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen die Gültigkeit dieser Gesetzmässigkeiten durchwegs bestätigt. Die Deutung des refraktometrischen Verhaltens von Kristallen wird indessen in manchen Fällen durch folgendes etwas kompliziert.

Der Vergleich von Stoffen, welche einerseits den Steinsalztypus (Koordinationszahl 6) andererseits den Caesiumchloridtypus (K.Z. 8) aufweisen, zeigte mit Sicherheit (vgl. I, XVI und insbesondere XVII), dass der refraktometrische Effekt ausser von den eben genannten Eigenschaften der beteiligten Ionen selbst, auch von der Zahl der sie im Gitter umgebenden entgegengesetzt geladenen Ionen abhängt, und zwar steigt er bei den genannten Beispielen mit der Koordinationszahl. Es genügt deshalb nicht, die Verhältnisse beim festen $NaCl$ zu kennen, um z. B. die Grösse des für die Deutung des Konzentrationsganges der Refraktion gelöster starker Elektrolyte[1]) wichtigen Effektes beurteilen zu können, welcher bei der Bildung eines assoziierten Ionenpaares von $NaCl$ aus seinen Ionen auftritt, sondern es wäre dafür von grossem Interesse, die Refraktion des dampfförmigen $NaCl$-Moleküls messen und sie mit den bekannten Werten der Ionen vergleichen zu können.

Die Erreichung dieses Zieles wird erst durch Ausdehnung der bisherigen Messungen an Dämpfen auf ein Gebiet noch wesentlich höherer Temperaturen möglich. Zunächst mussten aber aus methodischen Gründen Stoffe herangezogen werden, welche leichter flüchtig sind als die Alkalihalogenide und als solche wurden Halogenide untersucht, die sich einerseits von dem edelgasähnlichen Al^{3+} (4. und 5. Mitt.), andererseits von edelgasunähnlichen Kationen Hg^{2+} (3. Mitt.), Sn^{4+} (6. Mitt.) und Sn^{2+} (7. Mitt.) ableiten.

Das refraktometrische Verhalten der Schwermetallhalogenide war übrigens von erheblichem Interesse, weil die Besonderheiten ihrer sonstigen Eigenschaften zu erkennen gaben[2]), dass in bezug auf die Erscheinungen der Ionendeformation und den damit eng zusammenhängenden Charakter der chemischen Bindung die Salze mit edel-

[1]) Näheres darüber findet sich in einer Anzahl von Mitteilungen, vgl. besonders III, V, XIV, XXI, XXIX. [2]) Vgl. dazu Naturw. **11**, 165. 1923 und die zahlreichen späteren Arbeiten des Verfassers, insbesondere Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928 und The George Fisher Baker Lectureship at Cornell University Vol. 9, New York 1931.

gasunähnlichen Kationen sich wesentlich von denen mit edelgasähnlichen unterscheiden (vgl. näheres im Kapitel VI).

Die Untersuchung dieser Stoffe speziell im Dampfzustande[1]) war dabei deshalb von Bedeutung, dass sie in festem Zustande in vielen Fällen sowohl eine starke, bis ins Sichtbare reichende Absorption, als auch verschiedenartige Strukturtypen aufweisen, wodurch die refraktometrischen Messungen und insbesondere ihre Deutung kompliziert werden.

Das oben Gesagte bezieht sich auf die optischen Effekte bei der Vereinigung von freien Ionen zu Molekülen der Verbindungen, doch können auch für den optischen Vergleich letzterer mit freien Atomen die Untersuchungen an Dämpfen aufschlussreich werden. So sei nur erwähnt, dass die Durchführung der bei den jetzt erreichten Temperaturen prinzipiell möglichen und bereits in Angriff genommenen Messungen der Refraktion von atomarem Jod eine entsprechende Analyse der Jodide solcher Metalle ermöglichen wird, welche ihrerseits im dampfförmigen Zustande der Untersuchung zugänglich sind.

2. Von welchen Änderungen der optischen Eigenschaften wird die Betätigung VAN DER WAALSscher Kräfte zwischen neutralen Molekülen begleitet?

Von FAJANS und JOOS (vgl. auch Mitt. VII, S. 515) wurde als Möglichkeit erwähnt, dass die meistens geringen Unterschiede zwischen der Molrefraktion einer Substanz im flüssigen und dampfförmigen Zustande zum Teil wenigstens als optisches Anzeichen der gegenseitigen Deformation der Elektronensysteme von neutralen Molekülen darstellen könnten. Ein solcher Deformationseffekt ist ja vom Standpunkt sowohl der von DEBYE[2]) als auch der von LONDON[3]) entwickelten Theorie der VAN DER WAALSschen Kräfte zu erwarten. Zur Prüfung dieses Gesichtspunktes ist eine wesentliche Erweiterung des vorliegenden spärlichen Materials erforderlich und auch zu diesem Zweck sind Messungen im Dampfzustand unentbehrlich. Da die Gegenüberstellung der in den folgenden Mitteilungen für den Dampfzustand erhaltenen Werte mit denen für den flüssigen Zustand bei anderer Gelegenheit erfolgen wird, sei hier diesbezüglich auf Grund der Messungen von P. HÖLEMANN nur folgendes erwähnt.

---

[1]) Wegen Messungen der Schwermetallsalze in festem Zustande vgl. die oben erwähnten Arbeiten XXVII und XXVIII von P. WULFF. [2]) P. DEBYE, Physikal. Z. **21**, 178. 1920. [3]) Vgl. z. B. F. LONDON, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930.

In den bis jetzt neu untersuchten Fällen ($SiCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, CH_3COOH) ist der Effekt $\Delta R = R_{fl} - R_{Dampf}$ stets negativ[1]). Bei den analog gebauten $SiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ nimmt $\frac{\Delta R}{R}$ (1·3 bzw. 2 bzw. 3 %) mit steigendem R, als steigender Deformierbarkeit zu.

Nebenbei sei erwähnt, dass die Frage der refraktometrischen Beeinflussung von Neutralmolekülen auch durch Untersuchung von binären Flüssigkeitsgemischen geprüft worden ist. Diesbezügliche systematische, noch unveröffentlichte Messungen von M. L. Koenig-Gressmann[2]), A. Spassow, E. P. Linton haben ergeben, dass die Grösse der bei genügender Messgenauigkeit feststellbaren Abweichungen von der Additivität bis zu einigen Promillen reicht und durch das Dipolmoment der Moleküle nicht ausschlaggebend beeinflusst wird.

3. Inwieweit ist die Refraktion freier Moleküle von der Temperatur abhängig?

Die relativ grosse Zunahme der scheinbaren Molrefraktion gelöster Elektrolyte mit der Temperatur — sie beläuft sich bei Alkalihalogeniden im Durchschnitt auf 0·03 % pro Grad — ist in erster Linie auf eine Temperaturabhängigkeit des refraktometrischen „Lösungseffektes“[3]) der Ionen zurückzuführen (vgl. XXI).

Bei dem nach Messungen von J. F. Eykmann (vgl. XXI, S. 360) zwischen etwa 0·005 bis 0·012 % pro Grad liegenden positiven Temperaturkoeffizienten organischer Flüssigkeiten (zwischen etwa 20° bis 80° C) war die Frage von Interesse, inwieweit er von der Beeinflussung intermolekularer Kräfte oder innermolekularer Schwingungen herrührt. Eine Klärung dieser Frage kann die Untersuchung der dampfförmigen Substanzen bringen, um so mehr, als sie zum Teil in einem sehr weiten Temperaturintervall durchgeführt werden kann.

Wenn man die diesbezüglichen, in den folgenden Mitteilungen zerstreuten Beobachtungen zusammenfasst, so ergibt sich folgendes. Beim $HgBr_2$ (2. Mitt.) konnte zwischen 340° und 440° C keine Änderung der Refraktion festgestellt werden, welche $3 \cdot 10^{-3}$ % pro Grad überschreiten würde, beim Wasserdampf (6. Mitt.) zwischen 150° und 500° C liegt ein etwaiger Effekt jedenfalls unterhalb $5 \cdot 10^{-4}$ % pro Grad. Hingegen lag in unveröffentlichten Messungen von P. Höle-

[1]) Nur für CCl_4 liegt die Andeutung eines positiven Effektes vor, doch beträgt $\frac{\Delta R}{R}$ nur etwa 0·1 bis 0·2 % und überschreitet nicht sicher die Versuchsfehler.

[2]) M. L. Koenig-Gressmann, Diss., München 1933. [3]) Vgl. S. 114, 121.

MANN und H. GOLDSCHMIDT bei CO_2 zwischen 350° und 800° C eine deutliche Zunahme der Refraktion mit steigender Temperatur vor, welche sich auf etwa $1 \cdot 10^{-3}$% pro Grad beläuft[1]). Man kann aus allen diesen Resultaten schliessen, dass der für organische Flüssigkeiten eben erwähnte stärkere Effekt zum wesentlichen Teil auf der Beeinflussung intermolekularer Kräfte beruhen muss.

III. Übersicht über die Entwicklung der Versuchsanordnung.

Die im Teil II geschilderten Ziele machten es von vornherein geboten, die Messmethodik auf Untersuchungen bei höheren Temperaturen einzustellen. Die Anordnung musste deshalb so getroffen werden, dass in der interferometrischen Apparatur das eine, die zu untersuchende Substanz enthaltende Quarzrohr in einen elektrischen Ofen eingesetzt werden konnte. Dadurch ergab sich die Notwendigkeit, zwischen diesem Rohr und dem zweiten leeren Vergleichsrohr und dadurch auch zwischen den Spiegeln des Interferometers einen beträchtlichen Abstand zu lassen. Dieser Umstand brachte aber die starke Empfindlichkeit der Anordnung gegen Erschütterungen mit sich. Dies war die eine Schwierigkeit, auf deren Überwindung im Laufe der Jahre viel Mühe verwandt worden ist. Eine andere lag in der Ausstrahlung des elektrischen Ofens, welche zu ungleichmässigen und zeitlich variablen Längenänderungen der verschiedenen Teile der Apparatur und dadurch zu Gängen der Interferometerstreifen führte. Es sei hier kurz darauf hingewiesen, inwieweit die Messungen der folgenden Mitteilungen durch diese Schwierigkeiten beeinflusst waren.

Bei den allerersten Vorversuchen von J. WÜST und H. REINDEL (2. Mitt.) war die Apparatur auf einem, mit starken Eisenträgern an der Wand befestigten Holztisch aufgestellt. Da das betreffende Zimmer sich im ersten Stock eines an der Strasse liegenden alten Flügels des Chemischen Laboratoriums befand, hat sich sehr bald herausgestellt, dass Messungen selbst nachts undurchführbar waren. Im Sommer 1926 wurde deshalb im Kellergeschoss des im Garten liegenden Erweiterungsbaues des Laboratoriums ein besonderer Arbeitsraum eingerichtet[2]). Als Unterbau der interferometrischen Apparatur konnte

[1]) Der auf S. 141, Fussnote 2 erwähnte negative Temperaturkoeffizient der dampfförmigen Essigsäure beträgt etwa $3 \cdot 10^{-3}$% pro Grad. [2]) Die erforderlichen Mittel sind vom Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus bereitgestellt worden.

der in dem Raum befindliche, auf gewachsenem Boden stehende Betonblock (näheres vgl. Mitt. 2, Abschn. A, 1, b), der ursprünglich zur Aufstellung einer grossen Vakuumanlage gedient hatte, benutzt werden. Störungen seitens der in einer Entfernung von mindestens 25 m liegenden Strasse haben sich nicht mehr bemerkbar gemacht. Dagegen führte der normale Betrieb des Laboratoriums zu so vielen Störungen der Messungen, dass diese zunächst nur bei Nacht möglich waren, und wenn in den benachbarten Räumen nicht gearbeitet wurde.

Dies dauerte bis zum Sommer 1928 und alle in den Mitteilungen 2 bis 4 beschriebenen Messungen der Herren J. Wüst, H. Reindel, Th. v. Hirsch, M. A. Bredig und F. K. V. Koch sind unter diesen, den Fortgang der Arbeiten sehr erschwerenden und eine grosse Hingabe an die Arbeit erfordernden Umständen ausgeführt worden. Die in diesen Mitteilungen benutzten Versuchsanordnung und Methodik sind ausführlich in der Mitt. 2 von Wüst und Reindel beschrieben, in der Mitt. 3 (Teil A) und 4 (A, 1) sind einige kleine Änderungen angegeben.

Nach Abschluss der in der 4. Mitt. von Bredig und Koch beschriebenen Messungen ist es diesen Herren gelungen, eine entscheidende Verbesserung zu erzielen. Sie konnten durch eine im Anhang zur 4. Mitt. beschriebene Anordnung die Apparatur genügend erschütterungsfrei aufstellen, um Messungen am Tage zu ermöglichen. Das wesentliche der Verbesserung liegt darin, dass die Apparatur nicht mehr direkt auf dem in die Erde eingelassenen Betonblock aufgestellt war, sondern auf einem zweiten Betonblock, der von dem ersten durch eine, alle Schwingungen offenbar genügend dämpfende, Schicht von Sägemehl getrennt war.

Diese Aufstellung hat sich in den folgenden 4 Jahren so gut bewährt, dass sie bei der Einrichtung eines entsprechenden Raumes im ersten Untergeschoss des neuen Physikalisch-Chemischen Institutes im wesentlichen beibehalten wurde. Da auch die neue Einrichtung, wie Messungen von P. Hölemann und G. Damköhler gezeigt haben, ihren Zweck vollauf erfüllt, sei sie hier in der Fig. 1 abgebildet. Selbst wenn in der im Mittel nur um 15 m entfernten, im gleichen Geschoss befindlichen Werkstatt die Drehbänke und andere Werkmaschinen[1])

[1]) Alle Maschinen in der Werkstatt sind gegen den 30 cm dicken Eisenbetonboden, unter dem sich ein Raum des zweiten Untergeschosses befindet, durch Kork isoliert. Der Interferometerraum ist nicht unterkellert.

im Betrieb sind, findet keine beobachtbare Störung des Interferenzbildes statt. Alles nähere ist aus der Fig. 1 zu ersehen[1]).

Nachdem es möglich geworden ist, die Messungen am Tage auszuführen, haben F. K. V. Koch und H. Kohner (5. Mitt.) noch eine zweite sehr wichtige Verbesserung erreicht. In den bei Temperaturen zwischen 200° bis 400° C ausgeführten Messungen der 3. und 4. Mitt. traten sowohl vor Beginn der Zählungen als auch am Ende der Einführung der Substanz in das Interferometerrohr Gänge der Interferenzstreifen auf, welche durch ihre mehrstündige Dauer die Messungen sehr langwierig machten und wegen ihrer Unregelmässigkeit

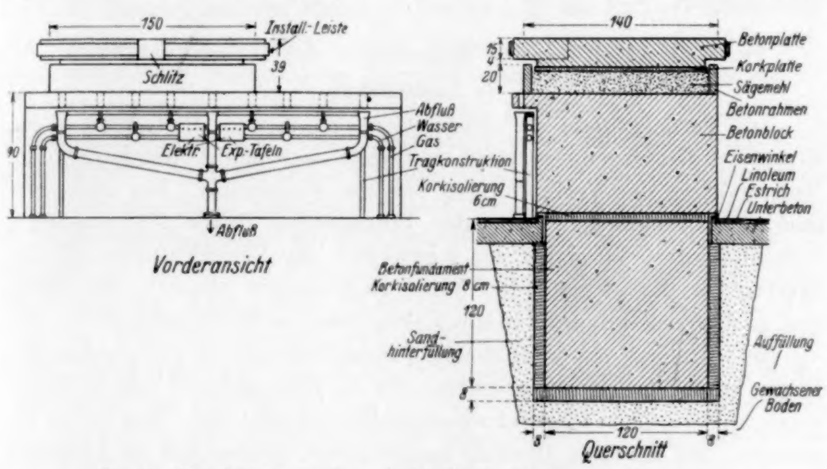


Fig. 1. Erschütterungsfreie Aufstellung für das Interferometer.

eine gewisse, wenn auch nur geringe Unsicherheit der Ergebnisse (näheres vgl. Mitt. 3, Abschn. A, 3) bedingten. Durch eine systematische Untersuchung ist es Kohner und Koch gelungen, die Ursache dieser Gänge in der Ausstrahlung der verwandten Öfen zu finden und durch die im Abschn. A, 1 der Mitt. 5 beschriebenen Kunstgriffe zu beseitigen.

Einige weitere Verbesserungen der Apparatur wurden ferner von H. Kohner zusammen mit P. Hölemann und H. Goldschmidt und dann von letzteren erreicht und sind in der 6. Mitt. beschrieben.

[1]) Den Architekten, Herrn Ministerialrat Dr. Th. Kollmann und Herrn Assessor K. Fischer danke ich verbindlichst für die zweckentsprechende Ausführung der Anlage.

Der durch alle diese Fortschritte erreichte Grad der Genauigkeit der Methode sei dadurch charakterisiert, dass es möglich ist, bei Messungen bis zu 800° C eine Reproduzierbarkeit innerhalb von 0·2% zu erzielen. Die mit der so verbesserten Apparatur in der 6. Mitt. durchgeführte Nachprüfung der Messungen von BREDIG und v. HIRSCH (vgl. 3. Mitt.) am $HgCl_2$ hat deren Ergebnisse bestätigt, so dass man schliessen darf, dass die Korrekturen für die eben erwähnten unregelmässigen Gänge in den früheren Mitteilungen in richtiger Weise angebracht worden sind. Man kann daher annehmen, dass die Unsicherheit auch der übrigen Ergebnisse der 3. und 4. Mitt. ±1% nicht überschreitet.

IV. Zur Ableitung der Einzelwerte der Ionenrefraktionen.

1. Allgemeines.

Im Vordergrunde der Diskussion der in den Mitt. 2 bis 7 gewonnenen Messergebnisse steht die Frage nach den Abweichungen der Molrefraktion der Verbindungen von der Additivität. Der einfachste und aufschlussreichste Weg der Betrachtung dieser Abweichungen besteht in dem Vergleich der Refraktion der Verbindungen mit den Werten für die betreffenden freien gasförmigen Ionen[1]). Als solche sind in den Arbeiten des hiesigen Laboratoriums Werte benutzt worden, die vor 10 Jahren von FAJANS und JOOS auf Grund der experimentellen Daten von C. und M. CUTHBERTSON für die Edelgase und von A. HEYDWEILLER für gelöste Elektrolyte abgeleitet worden sind. Nun haben die neueren, im hiesigen Institut ausgeführten Messungen an Lösungen teils zu einer Sicherstellung, teils zu einer gewissen, bei manchen Ionen (Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}) nicht unerheblichen Änderung der HEYDWEILLERschen Ergebnisse geführt. Es erscheint deshalb um so mehr geboten, hier auf diese Frage von neuem einzugehen, als sie inzwischen auch von anderen Autoren untersucht worden ist und als J. A. WASASTJERNA[2]), der als erster Einzelwerte der Ionenrefraktionen abgeleitet hatte, welche man von atomtheoretischen Standpunkt als plausibel ansehen konnte, in einer vor Jahresfrist erschienenen Arbeit (Mitt. 6), die Meinung geäussert hat, dass die wahren Werte für die Refraktion gasförmiger Ionen zwischen den seinerzeit von ihm (Mitt. 1 bis 5) und den von FAJANS und JOOS angegebenen liegen.

---

[1]) Für den Vergleich mit Atomen stehen derzeit nur einige wenige Werte von dampfförmigen Metallen zur Verfügung. [2]) Vgl. die Literaturangaben am Eingang des Abschn. IV, 7, a, S. 124.

Bei seiner ersten Ableitung der Einzelrefraktionen von Ionen fusste WASASTJERNA noch ganz auf der Voraussetzung der Additivität der Ionenrefraktionen in allen Zuständen und benutzte zum Ausgangspunkte der Aufteilung der experimentellen Werte der Refraktion von gelösten Elektrolyten die Annahme, dass die Refraktion des elektronenlosen Protons auch in der wässerigen Lösung den Wert Null besitzt.

Nun haben FAJANS und JOOS die von SPANGENBERG[1]) für kristallisierte Alkalihalogenide gefundenen systematischen Abweichungen der Molrefraktion von der Additivität als einen Effekt nachgewiesen, der bei der Vereinigung von Ionen zu Molekülen oder Kristallen und auch bei Bildung gelöster Ionen — dies ist z. B. der Fall der Auflösung des Protons — einen recht grossen Betrag annehmen kann. Deshalb ist es notwendig verschiedene Refraktionswerte eines Ions zu unterscheiden, je nachdem, ob sich dieses im gasförmigen oder gelösten Zustande befindet bzw. den Bestandteil eines Moleküls oder Kristalls bildet. Zur Ableitung der Ionenrefraktionen aus Messungen von A. HEYDWEILLER an Lösungen musste deshalb von FAJANS und JOOS an Stelle des eleganten von WASASTJERNA eingeschlagenen Weges ein wesentlich komplizierterer benutzt werden. Als Hauptgrundlage diente die Forderung, dass beim Vergleich von isosteren, d. h. die gleiche Elektronenzahl und Konfiguration besitzenden Ionen und Atomen, die Änderung der Kernladung um eine Einheit eine um so kleinere relative Änderung der Refraktion[2]) im gasförmigen Zustande bedingt, je grösser die Kernladung ist[3]). Es muss somit z. B. gelten:

$$\frac{R_{O^{2-}}}{R_{F^-}} > \frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > \frac{R_{Na^+}}{R_{Mg^{2+}}} \text{ usw.} \tag{1}$$

$$\frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Cl^-}}{R_A} > \frac{R_{Br^-}}{R_{Kr}} > \frac{R_{J^-}}{R_X} \tag{2}$$

---

[1]) K. SPANGENBERG, Z. Krist. **57**, 494. 1923. [2]) Streng genommen für $\lambda = \infty$. [3]) Für einen bündigen Beweis dieser einleuchtenden Forderung müsste man die Abhängigkeit der Refraktion von der Kernladung genau kennen. Wendet man etwa die auf S. 130 Fussnote 5 angeführte Formel von PAULING an, so ergibt sich, unter der Annahme der Konstanz der Abschirmungszahl S für Ionen mit einer gleichen Elektronenzahl, die obige Ungleichung (1) ohne weiteres. Mit den von PAULING für verschiedene Edelgastypen berechneten S-Werten lässt sich auch die Ungleichung (2) erhalten. Ähnliches gilt von den Ungleichungen (4) und (6) (vgl. Abschnitt IV, 2), denen auch die Werte in der Tabelle IV der Arbeit von PAULING entsprechen.

Bei Anwendung dieser Ungleichungen bleibt noch ein gewisser Spielraum für die Wahl der Ionenwerte übrig, und als Hilfsmittel zu seiner Einengung diente unter anderen die Forderung, dass die beim Auflösen von Ionen stattfindende und durch einen elektrostatischen Effekt gedeutete Änderung der Refraktion — im folgenden Lösungseffekt genannt (vgl. XXI) — mit fallender Grösse und steigender Ladung des Ions wachsen muss.

Auf diese Weise gelangten FAJANS und JOOS bei edelgasähnlichen Ionen zu Werten sowohl für den gasförmigen als auch für den gelösten Zustand, z. B. für das Na^+ zu $R_g = 0{\cdot}50$, $R_l = 0{\cdot}20\ \mathrm{cm}^3$. Nun sei gezeigt, dass sich die früheren Aussagen verschärfen lassen[1]).

2. Refraktionswerte und Abstufung deren Quotienten bei analogen Ionen unter der Annahme $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$.

In der Tabelle 1 wird wie früher für die grossen einfach geladenen Ionen Cl^-, Br^-, J^- und K^+, Rb^+, Cs^+ kein Unterschied[2]) gemacht zwischen der Refraktion im gasförmigen und gelösten Zustande, so dass

Tabelle 1. Werte der Molrefraktion (D-Linie) von einigen Edelgasen und edelgasähnlichen Ionen für $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$[3]).

1 −	$Q = \frac{1-}{0}$	0	$Q = \frac{0}{1+}$	1 +
Cl		*A*		*K*
$9{\cdot}06_5$	$2{\cdot}15_8$	$4{\cdot}20$	$1{\cdot}86_3$	$2{\cdot}25_5$
Br		*Kr*		*Rb*
$12{\cdot}66$	$1{\cdot}98_0$ ($1{\cdot}96_6$)	$6{\cdot}37$[4]) ($6{\cdot}44$)	$1{\cdot}68_0$ ($1{\cdot}70_0$)	$3{\cdot}79$
J		*X*		*Cs*
$19{\cdot}21$	$1{\cdot}84_2$	$10{\cdot}42$	$1{\cdot}59_5$	$6{\cdot}53_5$

[1]) Ausgehend von den von FAJANS und JOOS benutzten Ungleichungen vom Typus (1) und (2) dachte A. HEYDWEILLER zu bestimmteren Aussagen zu gelangen, indem er eine Umformung folgender Art vorgenommen hat: Z. B. wird aus $\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > \frac{R_A}{R_{K^+}}$ gefolgert: $\frac{R_{Na^+}}{R_{Ne}} < \frac{R_{K^+} - R_{Na^+}}{R_A - R_{Ne}} < \frac{R_{K^+}}{R_A}$. Doch ist das zweite Ungleichheitszeichen unrichtig, so dass die daraus im Abschn. 18 (S. 547 bis 550) der Arbeit von HEYDWEILLER in bezug auf die Einzelwerte der Ionenrefraktionen und die Lösungseffekte gezogenen Schlüsse nicht zutreffend sein können. [2]) Vgl. dazu Abschn. IV, 5 und 6. [3]) Die hier und im folgenden verwendeten experimentellen Werte für gelöste Elektrolyte (bei 25°) sind, soweit nicht anderes angegeben ist, den Mitt. XI (Tabelle 5 und 6), XXI (Tabelle 1 und 2), XXII (Tabelle 3) entnommen. [4]) Vgl. Text.

sich für diese Ionen die Werte der Tabelle direkt aus den experimentellen Werten an Lösungen und dem Wert $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$ ergeben. Somit erhält man auch die Quotienten Q' (aus den Refraktionen der in bezug auf die Kernladung um 1 differierenden Ionen und Atome) der Art $\frac{1-}{0}$ $\left(\text{z. B. } \frac{Cl^-}{A}\right)$ und $\frac{0}{1+}$ für den A-, Kr- und X-Typus (beim Kryptontypus betrachten wir zunächst die nicht eingeklammerten Werte) ohne weitere Annahmen. Die Ungleichungen von der Form (1) und (2) sind, wie ersichtlich, für die Quotienten Q' erfüllt. Nun lässt sich weiterhin prüfen, ob diese Quotienten Q' auch in quantitativer Hinsicht gesetzmässig abgestuft sind, indem man folgendermassen die Quotienten dieser Quotienten bildet und deren Abstufung betrachtet. In Tabelle 2 findet man einerseits die Quotienten von der Form

$$Q'' = \left(\frac{1-}{0} : \frac{0}{1+}\right)_A{}^{1)}$$

für die Ionen vom Typus der drei Edelgase A, Kr, X, diese inbegriffen, und kann sie in der Tabelle 2 in vertikaler Richtung untereinander vergleichen. Andererseits werden die Quotienten der Form

Tabelle 2. Abstufung der Quotienten der Refraktionswerte.

	$Q' = \frac{1-}{0}$	$Q'' = \frac{1-}{0} : \frac{0}{1+}$	$Q' = \frac{0}{1+}$
A	$2\cdot15_8$ **$2\cdot15_8$** *$2\cdot08_8$*	$1\cdot15_8$ **$1\cdot15_8$** *$1\cdot27_0$*	$1\cdot86_3$ **$1\cdot86_3$** *$1\cdot64_4$*
Q'''	$1\cdot08_5$ **$1\cdot09_8$** *$1\cdot08_6$*		$1\cdot10_9$ **$1\cdot09_6$** *$1\cdot04_5$*
Kr	$1\cdot98_0$ **$1\cdot96_6$** *$1\cdot92_0$*	$1\cdot18_4$ **$1\cdot15_6$** *$1\cdot22_0$*	$1\cdot68_0$ **$1\cdot70_0$** *$1\cdot57_4$*
Q'''	$1\cdot08_0$ **$1\cdot06_6$** *$1\cdot05_8$*		$1\cdot05_3$ **$1\cdot06_5$** *$1\cdot03_2$*
X	$1\cdot84_2$ **$1\cdot84_2$** *$1\cdot81_4$*	$1\cdot15_5$ **$1\cdot15_5$** *$1\cdot19_0$*	$1\cdot59_5$ **$1\cdot59_5$** *$1\cdot52_5$*

$R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$ { gewöhnl. Schrift $R_{Kr} = 6{\cdot}37$
fette Schrift }
$R_{Na_l^+} = 0{\cdot}500$ Kursivschrift } $R_{Kr} = 6{\cdot}44$

---

1) Analog zu bilden wäre z. B. $Q'' = \left(\frac{1+}{2+} : \frac{2+}{3+}\right)_{Ne}$.

$$Q''' = \left(\frac{1-}{0}\right)_A : \left(\frac{1-}{0}\right)_{Kr}$$ [1]

usw. gebildet, deren Abstufung man sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung betrachten kann.

Für die Abstufung der Werte von Q'' und Q''', welche ja stets grösser als 1 sein müssen, ist zu erwarten[2]), dass diese Werte sich um so mehr der 1 nähern, d. h. um so kleiner sind, je weniger sich die Quotienten der massgebenden Kernladungen, welche stets kleiner als 1 sind, von 1 unterscheiden, also je grösser sie sind. So entsprechen sich einander:

$$Q''_A = \frac{R_{Cl^-}}{R_A} : \frac{R_A}{R_{K^+}} \sim \frac{17}{18} : \frac{18}{19} = \frac{323}{324}, \qquad (3)$$

$$Q''_X = \frac{R_{J^-}}{R_X} : \frac{R_X}{R_{Cs^+}} \sim \frac{53}{54} : \frac{54}{55} = \frac{2815}{2816}. \qquad (3a)$$

Danach müsste für die vergleichbaren Quotienten gelten:

$$Q''_{Ne} > Q''_A > Q''_{Kr} > Q''_X. \qquad (4)$$

Analog sind z. B. zwischen dem *Kr*- und *X*-Typus einander zugeordnet:

$$Q'''_{\left(\frac{1-}{0}\right)} = \frac{R_{Br^-}}{R_{Kr}} : \frac{R_{J^-}}{R_X} \sim \frac{35}{36} : \frac{53}{54} = \frac{1890}{1908}, \qquad (5)$$

$$Q'''_{\left(\frac{0}{1+}\right)} = \frac{R_{Kr}}{R_{Rb^+}} : \frac{R_X}{R_{Cs^+}} \sim \frac{36}{37} : \frac{54}{55} = \frac{1980}{1998}. \qquad (5a)$$

Somit müsste wiederum für vergleichbare Quotienten gelten:

$$Q'''_{\left(\frac{2-}{1-}\right)} > Q'''_{\left(\frac{1-}{0}\right)} > Q'''_{\left(\frac{0}{1+}\right)} > Q'''_{\left(\frac{1+}{2+}\right)} \text{ usw.} \qquad (6)$$

Wenn auch die Abweichungen aller dieser Quotienten der Kernladungen von 1 nur sehr gering sind, so dass auch zwischen den verschiedenen Werten Q'' und Q''' keine erheblichen Unterschiede zu erwarten sind, müsste sich nach dem eben Gesagten mit steigenden Kernladungen ein Abfall bemerkbar machen: d. h. einerseits von *Ne*- zum *X*-Typus, also in Tabelle 2 von oben nach unten, andererseits mit zunehmender positiver Ladung der zu vergleichenden Ionen und Atome, also von links nach rechts. Wie ersichtlich, ist diese Erwartung in Tabelle 2 für die mit gewöhnlicher Schrift gesetzten Zahlen nur zum Teil erfüllt, es fällt in vertikaler Richtung $Q''_{Kr} = 1{\cdot}18_4$ heraus, und auch die Abstufung für $Q'''_{A/Kr}$ $1{\cdot}08_5$ und $1{\cdot}10_9$ ist unrichtig.

[1]) Analog wäre z. B. $Q''' = \left(\frac{0}{1+}\right)_{Kr} : \left(\frac{0}{1+}\right)_X$.

[2]) Vgl. S. 113, Fussnote 3.

Nach Prüfung verschiedener Erklärungsmöglichkeiten[1]) zeigt sich, dass, wenn man komplizierte Annahmen, etwa bezüglich der Abstufung der Lösungseffekte, vermeiden will, es nahe liegt, eine Ungenauigkeit in mindestens einem der Refraktionswerte der Tabelle 1 zu vermuten. So genügt, wie gleich gezeigt wird, für R_{Kr} statt 6·37 den Wert 6·44 einzusetzen[2]), um die Unregelmässigkeiten zu beseitigen. Mit diesem Wert seien alle weitere Überlegungen angestellt, um auf einfachste Weise die Regelmässigkeiten zu veranschaulichen[3]), welche die Refraktionen gasförmiger Ionen bei unendlich langen Wellen[4]) aufweisen müssen.

In der Tabelle 2 sind die geforderten Abstufungen für die unter der Annahme $R_{Kr} = 6·44$ sich ergebenden (vgl. auch Tabelle 1), fett gedruckten Werte der Quotienten Q'' und Q''' erfüllt und zwar ist

---

[1]) Durch eine andere Aufteilung der experimentellen Molrefraktionen der gelösten Salze auf die Kationen und Anionen lassen sich die Unregelmässigkeiten nicht beseitigen. [2]) Eine Berechtigung für die Annahme, dass der Refraktionswert von *Kr*, und wohl auch der von *X*, nicht ganz richtig ist, ergibt sich daraus, dass das von von F. W. Aston (Pr. Roy. Soc. (A) **126**, 511. 1930; vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 14. 1931) mit dem Massenspektrographen ermittelte praktische Atomgewicht von *Kr* um 1%, von *X* um 0·8% höher ist als das durch direkte Dichtebestimmung von W. Ramsay ermittelte, mit dessen Gasproben C. und M. Cuthbertson die hier verwendeten Refraktionsmessungen ausgeführt haben (Pr. Roy. Soc. (A) **84**, 13. 1910). Aus der Arbeit letzterer Autoren ist auch nicht zu ersehen, in welcher Weise die Korrektur für die Abweichung vom idealen Gaszustand ausgeführt worden ist. — Es sei noch erwähnt, dass, nachdem die hier folgenden Berechnungen bereits zum Abschluss gebracht waren, eine auf meine Bitte von Herrn Dr. P. Hölemann ausgeführte Auswertung der Dispersionsmessungen von Cuthbertson ein wenig andere Werte ergeben hat als die in die Tabellen 1 und 3 aus der Arbeit von Fajans und Joos übernommenen. Es gelten danach folgende Werte für die *D*-Linie (die eingeklammerten für $\lambda = \infty$): *He* $0·502_2$ ($0·501_7$), *Ne* $1·002_3$ ($0·995_6$), *A* $4·20_7$ ($4·14_3$), *Kr* $6·38_4$ ($6·25_4$), *X* $10·49_0$ ($10·18_7$). Eine praktisch ins Gewicht fallende Differenz gegen Tabelle 1 liegt allerdings nur bei *X* vor (10·49 statt 10·42). Mit dem geänderten Wert kämen die oben erwähnten Unregelmässigkeiten noch etwas stärker zum Vorschein und es erschien nicht lohnend, die folgenden Tabellen entsprechend umzurechnen. [3]) Wegen des provisorischen Charakters der Zahlenwerte wurden die Quotienten in den Tabellen 1—4 mit einer Genauigkeit von nur 1—2 Einheiten der kleingedruckten dritten Dezimale berechnet. [4]) Verwendet man in der Tabelle 2 die für $\lambda = \infty$ auf Grund der vorliegenden, noch unvollständigen Dispersionsmessungen extrapolierten Werte, so wird die Abstufung der Quotienten etwas verschoben, ohne jedoch regelmässig zu werden. Nach der Ausdehnung der im hiesigen Institut im Gang befindlichen genauen Dispersionsmessungen an Salzlösungen auf ein grösseres Material wird es sich aber empfehlen, die folgenden Betrachtungen für $\lambda = \infty$ durchzuführen.

Tabelle 3. **Molrefraktion (D-Linie) gasförmiger edelgasähnlicher Ionen unter der Annahme $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$.**

2 –	$\frac{2-}{1-}$	1 –	$\frac{1-}{0}$	0	$\frac{0}{1+}$	1 +	$\frac{1+}{2+}$	2 +
O		*F*		*Ne*		*Na*		*Mg*
6·95	*2·84$_2$*	2·44$_4$	*2·44$_4$*	1·00	*2·10$_4$*	0·47$_5$	*1·81$_6$*	0·26$_1$
S		*Cl*		*A*		*K*		*Ca*
22·7	*2·50$_2$*	9·06$_5$	*2·15$_9$*	4·20	*1·86$_3$*	2·25$_5$	*1·61$_0$*	1·40$_0$
Se		*Br*		*Kr*		*Rb*		*Sr*
28·8	*2·27$_5$*	12·66	*1·96$_6$*	(6·44)[1]	*1·70$_0$*	3·79	*1·47$_0$*	2·57$_9$
Te		*J*		*X*		*Cs*		*Ba*
40·9	*2·13$_0$*	19·21	*1·84$_2$*	10·42	*1·59$_5$*	6·53$_5$	*1·38$_1$*	4·73

Tabelle 4. **Quotienten der Refraktionswerte (D-Linie) gasförmiger edelgasähnlicher Ionen unter der Annahme $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$.**

	$\frac{2-}{1-}$	Q''	$\frac{1-}{0}$	Q''	$\frac{0}{1+}$	Q''	$\frac{1+}{2+}$
Ne	2·84$_2$	*1·16$_3$*	2·44$_4$	*1·16$_0$*	2·10$_4$	*1·15$_9$*	1·81$_6$
Q'''	*1·13$_6$*		*1·13$_2$*		*1·13$_0$*		*1·12$_8$*
A	2·50$_2$	*1·16$_0$*	2·15$_8$	*1·15$_8$*	1·86$_3$	*1·15$_7$*	1·61$_0$
Q'''	*1·10$_1$*		*1·09$_8$*		*1·09$_6$*		*1·09$_5$*
Kr	2·27$_5$	*1·15$_7$*	1·96$_6$	*1·15$_6$*	1·70$_0$	*1·15$_6$*	1·47$_0$
Q'''	*1·06$_8$*		*1·06$_6$*		*1·06$_5$*		*1·06$_4$*
X	2·13$_0$	*1·15$_6$*	1·84$_2$	*1·15$_5$*	1·59$_5$	*1·15$_5$*	1·38$_1$

deren Abfall nur sehr gering, so dass die Extrapolation dieser Zahlen, sei es zum *Ne*-Typus oder zu źweifach positiv bzw. negativ geladenen Ionen (vgl. Tabelle 4), mit nur geringen Unsicherheiten verknüpft ist. Es lassen sich somit auch die entsprechenden Quotienten Q' und die Refraktionswerte selbst (vgl. Tabelle 3) mit grösserer Sicherheit erhalten als es in der Arbeit von Fajans und Joos lediglich auf Grund einer Extrapolation der Q'-Werte möglich war. Trotzdem erfahren wesentliche Änderungen nur die Refraktionswerte von Sr^{2+} (2·58 statt 2·24) und Ba^{2+} (4·73 statt 4·28), die aber hauptsächlich daher rühren, dass sich die experimentellen Werte für Rb^+ (3·79 statt 3·58) und Cs^+ (6·53 statt 6·24) geändert haben. Die grössere Sicherheit der Extrapolation ist aber z. B. daraus zu ersehen, dass, während früher (I, S. 29), unter anderem auf Grund der Abstufungen von Q', für $R_{O^{2-}} \sim 7$ angegeben wurde, jetzt in Tabelle 3 der Wert $R_{O^{2-}} = 6{\cdot}95$ steht[2]).

[1]) Vgl. Tabelle 2. [2]) Auch für die anderen Ionen der Sauerstoffgruppe wird nur die Sicherheit der Extrapolation erhöht, die betreffenden, früher (K. Fajans,

3. Grenzen der Unsicherheit des Wertes $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$.

Den Tabellen 3 und 4 liegt die Annahme $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$ zugrunde, und es sei gezeigt, dass sich an Hand der verschärften Beziehungen auch die diesem Wert anhaftende Unsicherheit, welche bis jetzt zu etwa $\pm 0{\cdot}15$ geschätzt wurde (vgl. z. B. XI, S. 116), genauer beurteilen lässt. Eine Erniedrigung dieses Wertes zu $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}15$, wodurch die Werte der Kationen um 0·05 kleiner, die der Anionen um ebensoviel grösser sein würden als in Tabelle 1, würde in Tabelle 4 zu folgenden Werten für die Quotienten Q'' führen:

$$Q'' = \left(\frac{1-}{0} : \frac{0}{1+}\right)_A = 1{\cdot}14_0 \quad (\text{statt } 1{\cdot}15_8)$$

und

$$Q'' = \left(\frac{1-}{0} : \frac{0}{1+}\right)_X = 1{\cdot}15_0 \quad (\text{statt } 1{\cdot}15_5), \qquad (7)$$

also zu einer falschen Abstufung, so dass jedenfalls[1]) gilt $R_{Na_l^+} > 0{\cdot}15$. Dürfte man die experimentellen Werte als fehlerfrei ansehen und die Lösungseffekte für Ionen vom Argontypus und für die noch grösseren ganz vernachlässigen[2]), so würde sich auf Grund dieser Überlegung als **untere Grenze** für $R_{Na_l^+}$ 0·19 ergeben.

Um nun zu einer oberen Grenze für $R_{Na_l^+}$ zu gelangen, sind in der Tabelle 2 kursiv gedruckt die Quotienten angegeben, welche sich unter der Annahme $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}500$ ergeben. Die Q'' und Q''' zeigen einen qualitativ richtigen Abfall, den man aber als zu steil ansehen muss. Denn Q''' fällt z. B. zwischen dem *Kr*- und *X*-Typus von $(Q''')_{\frac{1-}{0}} = 1{\cdot}05_8$ zu $(Q''')_{\frac{0}{1+}} = 1{\cdot}03_2$ ab. Der Quotient aus diesen beiden Zahlen ist $Q'''' = 1{\cdot}02_5$. Nun müssen die Q'''-Werte bei Fortschreiten zu Ionen steigender positiver Ladung immer weiter fallen, die Werte von Q'''' ebenfalls, aber natürlich wesentlich langsamer und es dürfen beide nicht unter 1·000 sinken. Rechnet man nun der Einfachheit halber mit einem Mittelwert von $Q'''' = 1{\cdot}01_2$, so würde sich zwischen dem *Kr*- und *X*-Typus ergeben:

$$(Q''')_{\frac{1+}{2+}} = \frac{1{\cdot}03_2}{1{\cdot}01_2} = 1{\cdot}02_0; \quad (Q''')_{\frac{2+}{3+}} = 1{\cdot}00_8; \quad (Q''')_{\frac{3+}{4+}} = 0{\cdot}99_6. \qquad (8)$$

Z. Krist. **66**, 325, 1928) angegebenen, hier eingeklammerten Werte weichen von denen der Tabelle 3 nur unwesentlich ab: S^{2-} 22·7 (22), Se^{2-} 28·8 (28·5), Te^{2-} 40·9 (40).

[1]) Diese (und manche der folgenden Aussagen) gilt natürlich nur für die benutzten Refraktionswerte und kann sich mit diesen zahlenmässig etwas verschieben, ohne dass dadurch die Leistungsfähigkeit des Verfahrens geändert wird. Es sei denn, dass die Lösungseffekte bei den grossen Ionen sich als erheblich und dabei schwer abschätzbar erweisen sollten (vgl. Abschn. IV, 6).

[2]) Vgl. dazu Abschn. IV, 6.

Der wahre Abfall der Q''' erfolgt noch schneller, so dass schon $(Q''')_{\frac{2+}{3+}} < 1$ sein würde. Somit ist für $R_{Na^+_l} = 0·500$ der Abfall von Q''' zu steil und man muss diesen Wert als zu gross ansehen. Geht man zu kleineren Werten über und verfährt in der gleichen Weise, so findet man als obere Grenze für $R_{Na^+_l}$ den mit dem eben besprochenen Gesichtspunkt nicht mehr sicher im Widerspruch stehenden Wert 0·35.

4. Refraktionswerte unter der Annahme $R_{Na^+_l} = 0·350$.

Es seien deshalb in Tabelle 5 und 6 auch auf dieser Grundlage die Refraktionswerte abgeleitet. Wegen des stärkeren Ganges der Q''- und Q'''-Werte sind die Extrapolationen natürlich etwas unsicherer als in Tabelle 4. Doch sind die Differenzen zwischen den Refraktionswerten in Tabelle 3 und 5 — sie ergeben sich zum Teil direkt aus dem Unterschied 0·15 für Na^+ — nicht gross[1]). Da man die Werte der

Tabelle 5. Molrefraktion (D-Linie) gasförmiger edelgasähnlicher Ionen unter der Annahme $R_{Na^+_l} = 0·350$.

2 −	$\frac{2-}{1-}$	1 −	$\frac{1-}{0}$	0	$\frac{0}{1+}$	1 +	$\frac{1+}{2+}$	2 +
O		*F*		*Ne*		*Na*		*Mg*
7·23	*3·03*	2·38$_5$	*2·38$_5$*	1·00	*1·90$_2$*	0·52$_6$	*1·55*	0·34
S		*Cl*		*A*		*K*		*Ca*
23·2	*2·60*	8·91$_5$	*2·12$_3$*	4·20	*1·74$_6$*	2·40$_5$	*1·45*	1·66
Se		*Br*		*Kr*		*Rb*		*Sr*
29·1	*2·32$_2$*	12·51	*1·94$_3$*	(6·44)	*1·63$_5$*	3·94	*1·38$_0$*	2·85
Te		*J*		*X*		*Cs*		*Ba*
40·9	*2·14$_9$*	19·06	*1·82$_9$*	10·42	*1·56$_0$*	6·68$_5$	*1·33$_3$*	5·02

Tabelle 6. Quotienten der Refraktionswerte (D-Linie) gasförmiger edelgasähnlicher Ionen unter der Annahme $R_{Na^+_l} = 0·350$.

	$\frac{2-}{1-}$	Q''	$\frac{1-}{0}$	Q''	$\frac{0}{1+}$	Q''	$\frac{1+}{2+}$
Ne	3·03	*1·27*	2·38$_5$	*1·25$_4$*	1·90$_2$	*1·23*	1·55
Q'''	*1·16$_5$*		*1·12$_3$*		*1·09*		*1·07*
A	2·60	*1·22$_5$*	2·12$_3$	*1·21$_6$*	1·74$_6$	*1·20$_4$*	1·45
Q'''	*1·12*		*1·09$_3$*		*1·06$_7$*		*1·05*
Kr	2·32$_2$	*1·19$_5$*	1·94$_3$	*1·18$_9$*	1·63$_5$	*1·18$_5$*	1·38$_0$
Q'''	*1·08$_1$*		*1·06$_2$*		*1·04$_8$*		*1·03$_5$*
X	2·14$_9$	*1·17$_5$*	1·82$_9$	*1·17$_2$*	1·56$_0$	*1·17$_0$*	1·33$_3$

[1]) Die grösste absolute Differenz (beim S^{2-}) beträgt 0·5 cm³.

Tabelle 3 und 5 als Grenzwerte[1]) ansehen kann, zwischen welchen die richtigen liegen, so wäre deren Mittelwert mit einer Unsicherheit behaftet, welche nur die Hälfte dieser Differenzen bildet.

5. Änderungen der Refraktion beim Auflösen von gasförmigen Ionen.

Wertvoll für die Beurteilung der auf Grund von $R_{Na_l^+} = 0·200$ bzw. 0·350 abgeleiteten Werte kann auch die Betrachtung der entsprechenden **Lösungseffekte** werden. Auch für diese sind die Unterschiede zwischen den zwei Fällen (vgl. Tabelle 7a und b) in den Werten Δ für Na^+ und die Erdalkaliionen gering. Als neu gegen die Resultate von FAJANS und JOOS (I, S. 21) tritt hier der Lösungseffekt beim Ba^{2+} deutlich zum Vorschein, dessen Existenz indirekt ja bereits durch Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Refraktion in Lösung (XXI) zum Vorschein gebracht wurde. Nicht ganz plausibel ist nur, dass der Lösungseffekt beim Ca^{2+} in beiden Fällen nicht deutlich negativer ist als beim Sr^{2+} [2]).

Tabelle 7. **Änderung** Δ **der Refraktion** (D**-Linie**) **beim Lösen einiger**[3]) **gasförmiger Ionen in Wasser bei 25°.**

	H^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	F^-	OH^-
a) $R_{Na_l^+} = 0·200$.								
R_g	0	$0·47_5$	0·26	$1·40_0$	2·58	4·73	2·44	4·76[5])
R_l	−0·6	0·200	−1·8[4])	0·71	1·89	4·37	2·60	5·10[4])
Δ	−0·6	$-0·27_5$	−2·1	−0·69	−0·69	−0·36	+0·16	+0·34
b) $R_{Na_l^+} = 0·350$.								
R_g	0	0·53	0·34	1·66	2·85	5·02	$2·38_5$	4·65[6])
R_l	$-0·4_5$	0·35	−1·5[4])	1·01	2·19	4·67	2·45	4·95[4])
Δ	$-0·4_5$	−0·18	−1·8	−0·65	−0·66	−0·35	$+0·06_5$	+0·30

Von grösserem Interesse können aber die bei H^+, F^- und OH^- in dem oberen und unteren Teil der Tabelle 7 auftretenden Unterschiede werden. Leider sind gerade die betreffenden Werte für R_l nicht ganz sichergestellt, da für OH^- noch keine Messungen aus dem hiesigen Institut vorliegen, für F^- nur die eine an KF; wegen H^+ vgl. S. 143.

[1]) Vgl. dazu S. 119, Fussnote 1. [2]) Vgl. dazu S. 123, Fussnote 3. [3]) Für Al^{3+} würde sich ergeben unter a (bzw. b): für R_g 0·17 (0·27), für R_l − 2·70 (− 2·35) cm³. [4]) Abgeleitet aus Messungen von A. HEYDWEILLER, Physikal. Z. 26, 538. 1925. [5]) Vgl. Tabelle 8. [6]) Vgl. Tabelle 10.

Trotzdem sei hier folgendes hervorgehoben. Das gelöste OH^- übt eine, das Volumen des Wassers stärker vermindernde Wirkung aus als F^-[1]). Wenn man die in Bestätigung einer früheren Schlussfolgerung (I, S. 23) auch jetzt positiven[2]) Δ-Werte bei diesen Anionen als den refraktometrischen Effekt der Wechselwirkung zwischen Ionen und dem Wasser ansieht, so ist es nicht unplausibel, dass der Δ-Wert beim OH^- grösser ist als beim F^-. Das Verhältnis 5 : 1 der Δ-Werte in Tabelle 7b erscheint jedoch viel zu gross, so dass man von diesem Standpunkt aus die Werte der Tabelle 7a ($R_{Na_l^+} = 0\text{·}200$) als wahrscheinlicher ansehen kann. Auch den nur kleinen Unterschied zwischen den absoluten Grössen des positiven Effektes bei OH^- (0·30) und des negativen bei dem punktförmigen H^+ (0·45) in Tabelle 7b wird man nicht für sehr wahrscheinlich halten.

6. Schlussfolgerungen aus eigenen Untersuchungen und Ausblicke.

Nach dem eben gesagten dürfte somit der wahre Wert für $R_{Na_l^+}$ näher an 0·20 als an 0·35 cm³ liegen, und es erscheint berechtigt, die obigen Betrachtungen in den Werten zusammenzufassen[3]):

$$R_{Na_l^+} = 0\text{·}25 \pm 0\text{·}05 \text{ und } R_{Na_g^+} = 0\text{·}50 \pm 0\text{·}02. \qquad (9)$$

Während letzterer Wert mit dem von Fajans und Joos angenommenen identisch ist, ist für das gelöste Na^+ der Unterschied (0·05) von dem früheren Wert nicht grösser als die Unsicherheit des neuen, so dass vorerst kein Grund vorliegt, die zahlreichen Angaben in den bisherigen Arbeiten, z. B. betreffend die Abweichungen von der Additivität, zu ändern und dies um so mehr, als die Werte der Tabelle 3 und 5 durch eine Revision der Refraktionswerte der schweren Edelgase sowie bei der Durchführung der obigen Betrachtungen für $\lambda = \infty$ statt für die D-Linie noch gewisse Korrekturen erfahren können. Der Einheitlichkeit halber wird deshalb auch in den folgenden Mitteilungen die bisherige Grundlage beibehalten.

Doch muss hier hervorgehoben werden, dass auch auf Grund der neueren experimentellen Ergebnisse des hiesigen Instituts eine gewisse

---

[1]) Vgl. K. Fajans, Naturw. 9, 735. 1921. J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics 1, 532. 1933. Das ergibt sich aus der Tatsache, dass das Molvolumen fester Hydroxyde fast durchwegs grösser ist als das der Fluoride, während in Lösung das scheinbare Molvolumen von OH^- kleiner ist als das von F^-. [2]) Eine weitere Prüfung ist von der in Angriff genommenen Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion von Hydroxyden zu erwarten. [3]) Vgl. S. 119, Fussnote 1.

Verfeinerung der Refraktionswerte, insbesondere für gelöste Ionen, auf zwei Wegen möglich erscheint.

Die Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der scheinbaren Refraktion gelöster Elektrolyte, gemeinsam mit H. Kohner, P. Hölemann und Z. Shibata (XIX bis XXI), einstweilen in dem noch sehr engen Temperaturgebiet 25° bis 45°, hat mit Sicherheit gezeigt, dass auch zwischen den grossen Halogenionen und dem Wasser gewisse refraktometrische Lösungseffekte vorhanden sind, deren Grössenordnung zumindesten in die zweite Dezimale fällt und deren genaue Grösse, und dadurch der Unterschied zwischen der Refraktion dieser Ionen im gasförmigen und gelösten Zustand, sich durch Ausdehnung der Messungen auf ein grösseres Temperaturintervall[1]) und auf andere Lösungsmittel werden vermutlich ermitteln lassen.

Eine gewisse Korrektur werden die Werte für gelöste Ionen bei unendlicher Verdünnung möglicherweise auch auf Grund der neueren Messungen von W. Geffcken mit Ch. Beckmann, A. Kruis, D. Price, O. Chaltikjan (XXIII, XXIX) erfahren, welche die Verfolgung des Konzentrationsganges der Refraktion zu kleinen Konzentrationen (z. B. bei Alkalihalogeniden bis zu etwa 0·05 norm.) hinab ermöglichen und bereits gezeigt haben, dass die in den bisherigen Arbeiten angewandte Extrapolation auf $c = 0$ der bei Konzentrationen oberhalb 1 norm. gemessenen Refraktionsgänge zwar bei NH_4NO_3 nicht aber[2]) bei $NaCl$, KCl und $NaBr$ berechtigt ist. Der Unterschied zwischen den für $c = 0$ früher und jetzt erhaltenen Werten beträgt jedoch nur[2])[3]) etwa 0·03 cm³, und man wird erst auf Grund eines erweiterten experimentellen Materials beurteilen können, wie diese kleinen Korrekturen auf die einzelnen Ionen zu verteilen sind.

7. Von anderen Autoren abgeleitete Ionenrefraktionen.

Nachdem in den vorangehenden Abschn. 1 bis 6 die Ergebnisse besprochen worden sind, zu welchen man in bezug auf die Einzelwerte der Ionenrefraktionen auf Grund des heute vorliegenden experimentellen Materials auf dem von Fajans und Joos beschrittenen Wege gelangt, seien hier die diesbezüglichen, in den letzten 10 Jahren von anderen Autoren gewonnenen Resultate diskutiert. Wenn dies mit einer gewissen Ausführlichkeit geschieht, so sei es damit begründet, dass auch Arbeiten aus allerletzter Zeit erkennen lassen, wie schwer

---

[1]) Es ist kürzlich G. Pesce und P. Hölemann in einer methodischen Arbeit (XXXVII) gelungen, bei Messungen bis 85° eine für diese Zwecke genügende Genauigkeit zu erzielen. [2]) Bei Alkalihalogeniden gelangten A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer (Z. physikal. Ch. (B) **23**, 412. 1933) qualitativ zum gleichen Schluss. Bezüglich der erheblichen Abweichungen in quantitativer Hinsicht vgl. auch K. Fajans und W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 428. 1933. [3]) Bei höher geladenen Ionen werden möglicherweise etwas grössere Unterschiede auftreten und es wird sich vielleicht dadurch die im Abschn. IV, 5 bei den Lösungseffekten vom Ca^{2+} und Sr^{2+} erwähnte Unregelmässigkeit aufklären.

es offenbar ist, das ausgedehnte und vielfältige experimentelle Material sowie seine Beziehungen zu den Aussagen verschiedener theoretischer Ansätze zu beurteilen. Zu letzteren wird hier ausschliesslich vom Standpunkte ihrer Eignung zur Ableitung genauer Refraktionswerte Stellung genommen.

a) Werte von WASASTJERNA[1]).

Wie bereits im Abschn. IV, 1 kurz erwähnt worden ist, hat WASASTJERNA (Mitt. 6) die Ansicht ausgesprochen, dass obwohl die von FAJANS und JOOS diskutierten Abweichungen der Refraktion von der Additivität dem Sinne nach zu Recht bestehen, die wahren Werte der Ionenrefraktionen zwischen den von diesen Autoren abgeleiteten und den von ihm selbst seinerzeit auf Grund der Annahme der Additivität erhaltenen liegen dürften. Er benutzt deshalb bei der Berechnung der räumlichen Elektronenverteilung in Ionen Mittelwerte aus den erwähnten beiderseitigen Zahlen. Da WASASTJERNA diese Meinung ohne Angabe von Gründen äussert, ist es nicht möglich zu letzteren Stellung zu nehmen, doch soll hier gezeigt werden, dass man sich mit der von WASASTJERNA selbst als provisorisch angesehenen Mittelwertsbildung nicht einverstanden erklären kann.

Es sei hier vor allem der von WASASTJERNA (Mitt. 3) aus der Molrefraktion (D-Linie) des festen MgO für das Sauerstoffion abgeleitete Wert betrachtet. Auf Grund der Annahme der Additivität ergab sich:

$$R_{O^{2-}} = R_{MgO} - R_{Mg^{2+}} = 4{\cdot}50\,^{2)} - 0{\cdot}44\,^{3)} = 4{\cdot}06.$$

Würde WASASTJERNA von der jetzt bekannten Refraktion von BaO[2]) ausgehen, so ergäbe sich in gleicher Weise:

$$R_{O^{2-}} = R_{BaO} - R_{Ba^{2+}} = 12{\cdot}42 - 5{\cdot}24\,^{4)} = 7{\cdot}18,$$

[1]) Folgende Arbeiten von J. A. WASASTJERNA werden hier abgekürzt zitiert werden: 1: Oeversikt av Finska Vet. Soc. Förh. (A) **63**, Nr. 4, 1920 bis 1921. 2: Z. physikal. Ch. **101**, 193. 1922. 3: Soc. Fenn. Comm. phys. math. I, 37. 1923. 4: Soc. Fenn. Comm. I, 38. 1923. 5: Soc. Fenn. Comm. II, 7. 1923. 6: Soc. Fenn. Comm. VI, 19. 1932. [2]) M. HAASE (Z. Krist. **65**, 577. 1927) gibt für MgO 4·52, für BaO 12·42 an. [3]) Diesem Wert liegen zugrunde die Refraktionen von gelösten H^+ (=0), HCl, $CaCl_2$ und von festen CaF_2 und MgF_2. [4]) Es ist hier auch für Ba^{2+} der damals von WASASTJERNA angenommene Wert eingesetzt. Mit $R_{Ba^{2+}_f} = 4{\cdot}36$ (vgl. G. PESCE, XXII) ergäbe sich $R_{O^{2-}} = 8{\cdot}06$. Dass dieser Wert höher als der für gasförmiges O^{2-} ist, wurde (vgl. z. B. VII, S. 511) dadurch erklärt, dass im BaO die Refraktion von Ba^{2+} im Felde von O^{2-} stärker erhöht als die von O^{2-} durch Ba^{2+} erniedrigt wird.

also ein von dem ersteren vollkommen abweichendes Resultat. Der Grund ist zu suchen in den grossen Abweichungen von der Additivität und zwar sind sie in diesem Falle in erster Linie bedingt durch die im elektrostatischen Felde des kleinen Mg^{2+} stattfindende Verminderung der Refraktion des O^{2-}. Erst durch sorgfältige Abschätzung solcher Einflüsse sowohl bei den Oxyden wie auch bei anderen aus O^{2-} hervorgehenden Stoffen gelangten FAJANS und JOOS für das freie O^{2-}-Ion zu dem Wert $R_{O^{2-}} \sim 7$, der mit den in Tabelle 3 bzw. 5 jetzt abgeleiteten 6·95 bzw. 7·23 durchaus im Einklang steht. Der Mittelwert $\frac{1}{2}(4·06 + 7) = 5·5$ ist aber ebenso zufällig wie der Wert 4·06 selbst.

Es muss bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass WASASTJERNA (Mitt. 4) aus den von ihm erhaltenen Ionenrefraktionen die Ionenradien in Kristallen berechnet hat und dass insbesondere die von ihm auf diesem optischen Wege ermittelten Werte $r_{O^{2-}} = 1·32$ Å und $r_{F^-} = 1·33$ Å von V. M. GOLDSCHMIDT[1]) zum Ausgangspunkt seiner allgemein benutzten Tabelle der Ionenradien gewählt wurden. Da in der Ableitung von WASASTJERNA naturgemäss R proportional r^3 ist, würde sich unter Beibehaltung aller übrigen von ihm gemachten Annahmen, auf deren Berechtigung hier nicht eingegangen werden soll, je nachdem man für $R_{O^{2-}}$ 5·5, 7 oder 8·06 cm³ [2]) annimmt, für $r_{O^{2-}}$ 1·46, 1·58 oder 1·66 Å ergeben. Somit kann die Auffassung, dass der Wert $r_{O^{2-}} = 1·32$ Å optisch begründet ist, nicht aufrecht erhalten werden[3]).

Die Werte für die Halogen-, Alkali- und Erdalkaliionen sind von WASASTJERNA seinerzeit (Mitt. 1 und 2) aus Messungen an wässerigen Lösungen auf Grund einer Zusammenstellung von DINKHAUSER[4]) und der Annahme $R_{H_l^+} = 0$ abgeleitet worden. Sieht man von den Ungenauigkeiten der damaligen experimentellen Werte[5]) ab, so unterscheiden sich die Werte von WASASTJERNA von denen von FAJANS und JOOS für die gelösten Ionen dadurch, dass auf Grund der Annahme der letzteren ($R_{Na_l^+} = 0·20$) aus neueren Messungen $R_{H_l^+} = -0·6$ folgt, statt $R_{H_l^+} = 0·00$ bei WASASTJERNA, woraus sich $R_{Na_l^+} = 0·8$ ergäbe. Dieser von der Vernachlässigung des

---

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, 1926. [2]) Vgl. S. 124, Fussnote 4. [3]) Natürlich wird durch diese Feststellung nichts an der Tatsache geändert, dass die mit Hilfe der erwähnten, optisch abgeleiteten Werte durchgeführte Aufteilung der experimentellen Ionenabstände in Kristallen in Einzelionenradien sich gut bewährt hat. [4]) J. DINKHAUSER, Ber. Wien. Akad. (II A) 114, 1064. 1905. [5]) So erhält man für die Differenz der Refraktionen $Ba^{2+} - 2\,Na^+$ aus den stark auseinandergehenden Werten für die Chloride (4·02) und Nitrate (3·46) als Mittelwert 3·74, während die hiesigen Messungen (G. PESCE, XXII) dafür $3·96_0$ ergeben.

Lösungseffektes beim Proton herrührende Unterschied um 0·6 cm³ wird beim Vergleich der Werte für manche gasförmige Ionen — bei WASASTJERNA sind sie durchweg mit denen für gelöste Ionen identisch — zum Teil wieder aufgehoben, und es ist z. B. für $R_{Na_g^+}$ der absolute Unterschied zwischen den betreffenden, prozentual stark differierenden Werten von FAJANS und JOOS (0·50) und WASASTJERNA (0·74) zufällig recht klein. Für alle grösseren Alkaliionen sind aber die Werte bei WASASTJERNA um rund 0·6 grösser, für die Halogenionen um ebenso viel kleiner als bei FAJANS und JOOS. Die beiderseitigen Werte für gasförmige Ionen sind somit nur zum Teil vergleichbar und es können die betreffenden von WASASTJERNA neuerdings bevorzugten Mittelwerte für exakte Betrachtungen nicht geeignet sein. Dies sei am Beispiel der von WASASTJERNA (Mitt. 6, Tabelle 6) angegebenen Werte für die Ionen von Neontypus gezeigt:

$$O^{2-}\ 5{\cdot}5 \quad F^-\ 2{\cdot}6 \quad Ne\ 1{\cdot}0 \quad Na^+\ 0{\cdot}6_2 \quad Mg^{2+}\ 0{\cdot}3_6.$$

Daraus folgen die Quotienten:

$$\frac{O^{2-}}{F^-} = 2{\cdot}1, \quad \frac{F^-}{Ne} = 2{\cdot}6, \quad \frac{Ne}{Na^+} = 1{\cdot}6, \quad \frac{Na^+}{Mg^{2+}} = 1{\cdot}7,$$

welche eine unregelmässige und den Ungleichungen (1) im Abschn. IV, 1 grösstenteils widersprechende Reihe ergeben.

Eine Mittelwertsbildung zwischen den Werten von WASASTJERNA und denen von FAJANS und JOOS darf aber in der Weise versucht werden, dass man $R_{H_l^+} = -0{\cdot}3$ setzt, woraus $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}50$ folgt, im übrigen aber die neuen genauen Messungen an Lösungen verwendet. Doch ist bereits im Abschn. 3 (vgl. auch Tabelle 2) gezeigt worden, dass dieser Wert zu unbefriedigenden Folgerungen führt. Der im Abschn. 6 gezogene Schluss stimmt aber insofern mit der Meinung von WASASTJERNA überein, als der Wert von FAJANS und JOOS $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}20$ danach als untere Grenze anzusehen wäre, dessen Unsicherheit jedoch, wie dort gezeigt wurde, nicht mehr als 0·10 oder höchstens 0·15 cm³ beträgt.

b) Versuch einer Ableitung der Ionenrefraktionen unter Heranziehung der diamagnetischen Suszeptibilität.

Neuerdings hat MROWKA[1]) eine von KIRKWOOD[2]) sowie von VINTI[3]) wellenmechanisch gewonnene Beziehung[4]) zwischen magnetischer Suszeptibiltät und der der Refraktion für $\lambda = \infty$ proportionalen

[1]) B. MROWKA, Z. Physik **80**, 495. 1933. [2]) J. G. KIRKWOOD, Physikal. Z. **33**, 57. 1932. [3]) J. P. VINTI, Physic. Rev. **41**, 813. 1932. [4]) Es ist die Suszeptibilität $\chi = -1{\cdot}942 \cdot 10^{-6}\sqrt{nR}$, wo n die Zahl der Elektronen bedeutet, R für $\lambda = \infty$ gilt.

Polarisierbarkeit kugelsymmetrischer Atome und Ionen benutzt, um zu einer nach seiner Meinung „wohl einwandfreieren Zerlegung der an Salzlösungen gemessenen Daten in die Einzelwerte für Ionen" zu gelangen als diejenigen, welche von FAJANS und JOOS für die Refraktion und von JOOS[1]) für die Suszeptibilität durchgeführt wurden. Da man für einen vollständig dissoziierten binären Elektrolyten, ausser den sich aus den Messungen ergebenden Summen der χ- und R-Werte von Kation und Anion, auf Grund der KIRKWOODschen Formel für jedes der zwei Ionen eine Beziehung zwischen χ und R erhält, gelangt man zu vier Gleichungen mit vier Unbekannten, so dass hier im Prinzip eine sehr wertvolle Möglichkeit vorliegt, Einzelionenwerte zu ermitteln. Soweit es sich jedoch um die Refraktion handelt, muss man aus folgenden Gründen von vornherein zweifeln, ob es auf dem von MROWKA eingeschlagenen Wege möglich ist, sicherere oder genauere Werte zu erhalten, als die von FAJANS und JOOS angegebenen.

Erstens handelt es sich, wie KIRKWOOD[2]) selbst hervorhebt, um eine Näherungsbeziehung.

Zweitens sind die Messfehler der von MROWKA herangezogenen Werte der Suszeptibilität[3]) sehr viel grösser als die der Refraktion und wirken sich in den Werten der letzteren wegen der quadratischen Beziehung verdoppelt aus.

Drittens kann die KIRKWOODsche Beziehung natürlich nur für freie gasförmige Ionen gelten, so dass es bei Heranziehung von gelösten Ionen unerlässlich ist, die Abweichungen zwischen beiden Zuständen zu berücksichtigen, was, in Analogie zu dem Vorgehen von FAJANS und JOOS bei der Refraktion, in einer Arbeit von P. WEISS[4]) auch für die Suszeptibilität geschehen ist. Für kleine und doppelt geladene Ionen

---

[1]) G. JOOS, Z. Physik **19**, 347. 1923. [2]) Die von VINTI abgeleitete Formel stellt in theoretischer Hinsicht eine Verfeinerung der KIRKWOODschen dar. Doch sind die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten für Edelgase noch etwas grösser als bei KIRKWOOD, der bei Berechnung von χ aus R Abweichungen bis zu 6% findet, was bei der Berechnung von R aus χ 12% ergeben würde. [3]) Nach K. IKENMEYER, Ann. Physik **1**, 169. 1929. Bei der zur Beurteilung der Genauigkeit vorgenommenen Prüfung der molaren Suszeptibilitäten der gelösten Salze auf Additivität ergibt sich aus folgenden, in -10^{-6} ausgedrückten Werten, *NaCl* 30·0, *KCl* 36·2, *NaBr* 43·2, *KBr* 52·6, für die Differenz $K^{+}-Na^{+}$ 6·2 und 9·4. (Bei anderen Salzen sind die Abweichungen zum Teil noch grösser.) Bei den neuesten Messungen der Refraktion sind die entsprechenden Differenzen (XXI, Tabelle 2) $2{\cdot}05_5$ und $2{\cdot}07_0$. [4]) P. WEISS, J. Physique Rad. (7) **1**, 185. 1930.

darf man diese Effekte keinesfalls vernachlässigen[1]), was von Mrowka nicht beachtet wird. Darauf ist es wohl zum Teil zurückzuführen, dass er für die Suszeptibilität von Li^+ sogar ein falsches Vorzeichen erhält (vgl. die analogen Verhältnisse bei der Zerlegung der Refraktion I, S. 14).

Die obigen Bedenken finden ihre volle Bestätigung in der Tatsache, dass die von Mrowka aus verschiedenen Salzen abgeleiteten Ionenrefraktionen sich in einem Spielraum[2]) bewegen[3]), der für Cl^-, Br^- und J^- bzw. 2, 3 und 3 ganze Kubikzentimeter beträgt[4]), so dass sie leider nicht zur Prüfung der Werte von Fajans und Joos dienen können[5]), welche für gelöste Ionen mit einer nur ein Bruchteil davon betragenden Unsicherheit behaftet sind (vgl. Abschn. IV, 6).

Der wertvollen Anregung von Mrowka folgend, kann man aber umgekehrt die Kirkwoodsche Beziehung an Hand von anderweitig abgeleiteten Werten von R_∞ und χ prüfen. Dies wurde gemeinsam mit H. Zorn durchgeführt, indem χ aus den für $\lambda = \infty$ extrapolierten Werten der Tabelle 3 berechnet und mit den aus direkten Messungen abgeleiteten χ-Werten verglichen wurde. Da diese Frage aus dem Rahmen der vorliegenden Arbeit fällt, sei nur folgendes erwähnt. Von den grossen Alkali- und Halogenionen, bei welchen hier kein Unterschied zwischen gelöstem und gasförmigem Zustand gemacht wird, erscheint der aus R berechnete χ-Wert beim Vergleich mit Werten, welche von Weiss[6]) (bzw. von Ikenmeyer[7])) abgeleitet worden sind, beim Cl^- um 5 (bzw. 19%), Br^- um 17 (17)%, J^- um 22 (23)% zu gross, beim K^+ um 23 (27)%, Rb^+ um 7 (28)%, Cs^+ um 4·5 (21)% zu klein. Man ersieht daraus einerseits die in bezug auf die χ-Werte zwischen verschiedenen Autoren noch bestehende grosse Diskrepanz, andererseits, dass der Kirkwoodschen Beziehung eine nur ungefähre Gültigkeit zukommen dürfte.

c) Theoretische Berechnungen der Ionenrefraktionen.

α) Allgemeines.

Die in den Abschn. 1 bis 5 besprochene Zerlegung der experimentellen Molrefraktionen der Salze in Einzelwerte für die Ionen,

---

[1]) Wäre die Vernachlässigung für alle Ionen zulässig, so wäre ja die Annahme, dass für das gelöste H-Ion die Refraktion (nach Wasastjerna, 1921) und die Suszeptibilität (nach K. Reicheneder, Ann. Physik **3**, 58. 1929) gleich Null sind, berechtigt und dadurch das Problem längst eindeutig gelöst. [2]) Die Werte von Fajans und Joos liegen innerhalb desselben. [3]) Für drei Salze ergab sich sogar eine komplexe Lösung der vier Gleichungen. [4]) Abgelesen aus der Fig. 2 von Mrowka. [5]) Auch in bezug auf die Suszeptibilität können die Ergebnisse nicht als aufschlussreich angesehen werden, wie z. B. aus folgendem (vgl. S. 502) hervorgeht: Für $-\chi \cdot 10^{-6}$ des Na^+ ergaben sich aus drei Salzen ganz verschiedene Werte: aus $NaCl$ 7·30, $NaBr$ 2·54, NaJ −0·92, so dass der Mittelwert 2·97 ± 2·3 zu keinerlei Schlüssen berechtigt. [6]) Weiss, loc. cit. [7]) Ikenmeyer, loc. cit.

beruht in letzter Linie auf der Anwendung der Ungleichungen vom Typus 1, 2, 4, 6, welche ja nur die Gewinnung von Grenzwerten, wenn auch noch so benachbarten, erlauben können und sie wird etwas kompliziert durch die Lösungseffekte. Es wäre deshalb für die Prüfung der erhaltenen Ergebnisse von grossem Wert, wenn es gelänge, auf einem davon unabhängigen Wege wenigstens für einige Ionen die Refraktion (Polarisierbarkeit) im gasförmigen Zustand ganz zuverlässig zu gewinnen. Möglichkeiten dazu bietet einerseits die Deutung der RYDBERG-RITZ-Korrektionen, andererseits die Theorie des STARK-Effektes zweiter Ordnung. Die ausführliche kritische Besprechung der betreffenden, in theoretischer Hinsicht wichtigen Arbeiten in dem Buch von VAN VLECK[1]) lässt jedoch die noch bestehende erhebliche Unsicherheit in bezug auf die uns hier allein interessierende Frage der Gewinnung zuverlässiger Refraktionswerte klar hervortreten.

β) Refraktion des Lithiumions.

Auf einer sichereren Grundlage als die entsprechenden Werte von FAJANS und JOOS fussen wohl nur die für die Refraktion des Lithiumions und für die anderen noch kleineren Ionen vom Heliumtypus theoretisch gewonnenen. Denn die Extrapolation der für die Edelgastypen mit acht Aussenelektronen geltenden Quotienten (in den obigen Tabellen 3 und 4) auf den Heliumtypus mit nur zwei Elektronen war nicht ohne gewisse Willkür durchführbar, so dass der auf diese Weise von FAJANS und JOOS geschätzte Wert $R_{Li_g^+} = 0{\cdot}20\ \mathrm{cm}^3$, sowie die für andere Ionen vom Heliumtypus angegebenen unsicher waren. Auf Grund der spektroskopischen Daten ergibt sich für Li^+ wellenmechanisch nach VAN VLECK (loc. cit., S. 217) 0·09, während aus dem STARK-Effekt PAULING (vgl. Abschn. δ) 0·074, HASSÉ[2])

[1]) J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, S. 203 bis 225, Oxford 1932. — Die Ableitungen der Ionenwerte aus direkten experimentellen Daten der Refraktion sind in dem Buch nur flüchtig erwähnt. Die nicht ganz zutreffende Angabe, dass FAJANS und JOOS den Wert für ein bestimmtes Ion als Ausgangspunkt gewählt haben, ist wohl darauf zurückzuführen, dass, nachdem sich auf dem in Abschn. 1 angedeuteten Wege für Na^+ im Gaszustand $R_D = 0{\cdot}50$, in wässeriger Lösung $R_D = 0{\cdot}20 \pm 0{\cdot}15\ \mathrm{cm}^3$ ergab, als Grundlage der Aufteilung der wesentlich genauer bekannten Summen der Ionenrefraktionen in Lösung willkürlich $R_D = 0{\cdot}200$ festgesetzt wurde. [2]) H. R. HASSÉ, Pr. Cambridge Phil. Soc. **26**, 542. 1930.

0·080 cm³ berechnen. Da $R_{He} = 0{\cdot}50$ ist, folgt $Q' = \frac{0}{1+} > 5$, ist also wesentlich grösser (vgl. Tabelle 3) als für die anderen Edelgastypen[1]).

γ) Berechnungen von Born und Heisenberg.

Bezüglich der Berechnungen für andere Ionen seien vor allem die von Born und Heisenberg[2]) erwähnt, welche als erste die Polarisierbarkeiten der Ionen aus den Rydberg-Ritz-Korrekturen mit Hilfe der älteren Quantentheorie zu ermitteln suchten und deren Resultate oft herangezogen werden. Sie erhielten unter Annahme der Halbzahligkeit der Quantenzahl k für Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Al^{3+} Werte, welche sehr gut mit den von Fajans und Joos angegebenen übereinstimmen. Da sich aber diese Annahme in der Wellenmechanik als unberechtigt erwiesen hat[3]), können die Resultate von Born und Heisenberg nicht zur Prüfung der anderen Werte herangezogen werden, und es muss, falls die Werte von Fajans und Joos richtig sind, die Übereinstimmung auf eine mehr oder minder zufällige Kompensation durch andere Annahmen zurückzuführen sein. Auch daraus, dass Born und Heisenberg für Rb^+ und Cs^+ höhere Werte erhalten haben als die von Fajans und Joos bzw. die hier in Tabelle 3 und 5 angegebenen, kann man keine Schlüsse in bezug auf die wahren Refraktionen ziehen. Die Werte für die Halogenionen sind von Born und Heisenberg durch Abzug der für die verschiedenen Kationen spektroskopisch ermittelten Werte von den Refraktionen der kristallisierten Alkalihalogenide erhalten worden und zeigen, wegen der hier vorliegenden starken Abweichungen von der Additivität, je nach der Wahl des Kations, erhebliche Schwankungen; die von Born und Heisenberg gebildeten Mittelwerte sind deshalb für genaue refraktometrische Zwecke nicht geeignet. Das gilt auch für die im Hdb. d. Physik **24** (zweiter Teil), 328 u. 742. 1933 für Anionen angegebenen Werte.

δ) Berechnungen von Pauling.

Schliesslich seien hier die von Pauling[4]) auf eine grosse Anzahl von edelgasähnlichen und -unähnlichen Ionen ausgedehnten Berechnungen der Refraktion aus dem Stark-Effekt zweiter Ordnung besprochen, welchen die von verschiedenen Autoren wellenmechanisch abgeleiteten Beziehungen zugrunde gelegt wurden[5]). Die Hauptschwierigkeit besteht in der Berechnung der Abschirmungszahlen S.

---

[1]) Da für die Lösung gilt: $R_{Na^+} - R_{Li^+} = 0{\cdot}51$ (R. Lühdemann, Diss., München 1933) würde sich in Tabelle 7a (b) ergeben: $R_{Li^+_l} = -0{\cdot}31$ $(-0{\cdot}16)$ und mit $R_{Li^+_g} \sim 0{\cdot}1$ folgt dann für den Lösungseffekt Δ: $-0{\cdot}4_1$ $(-0{\cdot}2_6)$. Diese Werte ordnen sich in Tabelle 7 gut zwischen die Lösungseffekte von H^+ und Na^+ ein. [2]) M. Born und P. Heisenberg, Z. Physik **23**, 388. 1924. [3]) Näheres vgl. van Vleck, loc. cit., S. 218. [4]) L. Pauling, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 198. 1927. [5]) Pauling gelangt zu der Formel $R = 0{\cdot}0470\, n^4 (15\, n^2 + 21) \sum_i \frac{1}{(Z - S_i)^4}$, in welcher n die Hauptquantenzahl der äussersten Elektronenhülle, Z die Kernladung, S_i die refraktometrische Abschirmungszahl des $i$ten Elektrons der $n$ten Schale bedeutet.

Eine dafür von Pauling, auf Grund von gewissen Annahmen, aufgestellte theoretische Formel, hat sich bei *He* gut bewährt.

Bei den Edelgastypen mit grösseren Kernladungen erwies es sich aber als notwendig, die theoretischen Abschirmungszahlen auf Grund von experimentellen Werten der Refraktion zu korrigieren. Für den Neon- und Argontypus wird dafür nur die Refraktion der Edelgase selbst herangezogen und die so korrigierte Zahl unverändert auch für die Ionen von dem betreffenden Typus benutzt. Die Berechtigung dafür wird daraus gefolgert, dass sich für die Summe der Refraktionen von gasförmigen K^+ und Cl^- (für $\lambda = \infty$) $2{\cdot}17 + 8{\cdot}92 = 11{\cdot}09$[1]) errechnet, während Heydweiller dafür in Lösung $10{\cdot}93$[2]) angibt. Da Pauling, ähnlich wie Fajans und Joos, für diese Ionen keinen Lösungseffekt annimmt, ist die Abweichung etwas zu gross, um diese Werte für genaue refraktometrische Betrachtungen benutzen zu können. Doch weicht die von Pauling erhaltene Aufteilung der Refraktion des Salzes auf die Einzelionen nur wenig von der unserigen ab, denn man käme den Paulingschen Werten am nächsten, wenn man annehmen würde $R_{Na^+_l} = 0{\cdot}07$, womit aus der Summe $10{\cdot}97$[2]) folgen würde für K^+ $2{\cdot}11$, für Cl^- $8{\cdot}86$.

Eine sehr gute Übereinstimmung zeigt sich zwischen den Werten[3]) für $R_{Na^+_g}$: nach Fajans und Joos gilt $0{\cdot}50$ (nach der obigen Tabelle 3 $0{\cdot}47_5$), nach Pauling $0{\cdot}45_7$. Ähnliches gilt für Mg^{2+}.

Dagegen hat sich beim Krypton- bzw. Xenontypus die Übertragung der teilweise theoretisch, teilweise mit Hilfe der Refraktion des Edelgases empirisch ermittelten Abschirmungszahl auf Rb^+ und Br^- bzw. Cs^+ und J^- nicht bewährt, und die weiteren empirischen Korrekturen, die Pauling daran anbringt, laufen im Grunde genommen darauf hinaus, dass er für Br^- und J^- in die Tabelle IV Werte einsetzt, die sich aus den Messungen von Heydweiller mit Hilfe des von ihm errechneten Wertes $R_{K^+} = 2{\cdot}17$ ergeben. Es kann deshalb nicht als eine neue Übereinstimmung angesehen werden, wenn man dabei praktisch dieselben Zahlen findet, wie die in der 3. Mitt., Tabelle 6 angegebenen.

---

[1]) Vgl. Tabelle III in der Arbeit von Pauling. Weshalb in der endgültigen Tabelle IV die Werte K^+ $2{\cdot}12$, Cl^- $9{\cdot}30$ angegeben sind, ist unverständlich. Deren Summe $11{\cdot}42$ stimmt nicht mit dem experimentellen Wert überein. Auch der Wert $9{\cdot}88$ für O^{2-} passt nicht in die Paulingsche Tabelle hinein (er ist zu gross), wie sich aus der Berechnung der Quotienten aus den Paulingschen Werten nach Art der obigen Tabelle 4 ergibt. [2]) In der 3. Mitt. von M. A. Bredig, Th. v. Hirsch und J. Wüst ist in Tabelle 6 für $\lambda = \infty$ und $R_{Na^+_l} = 0{\cdot}20$ angegeben $R_{Cl^-} = 8{\cdot}73$. Daraus und aus $R_{K^+} = 2{\cdot}24$ folgt für gelöstes KCl der mit dem Heydweillerschen nahe übereinstimmende Wert $10{\cdot}97$. [3]) Die Dispersion des Na^+ im Gaszustand und Lösung kann man vernachlässigen.

Auch für Rb^+ und Cs^+ ergab sich nach Anbringung entsprechender Korrekturen Übereinstimmung mit HEYDWEILLER. Nun resultierte bei diesem (für die D-Linie) ein um 0·2 bzw. 0·3 cm^3 kleinerer Wert als in den neueren hiesigen Messungen, es sind deshalb auch die betreffenden Werte der Tabelle IV von PAULING nicht mehr ganz richtig. Da nun diese Werte in gewisser Hinsicht die Berechnung der Refraktion von mehrfach positiv und negativ geladenen Ionen des Krypton- und Xenontypus beeinflussen, müssten auch letztere nachgeprüft werden.

Besonderes Interesse erweckt in der Tabelle IV die Angabe der Refraktion freier gasförmiger nichtedelgasähnlicher Ionen vom Cu^+-, Ag^+-, Au^+-Typus. Im hiesigen Laboratorium sind Werte dafür bis jetzt nicht angegeben worden[1]), weil im Falle dieser Ionen, mangels eines geeigneten Vergleiches, wie er für die im obigen behandelten Ionen durch die Edelgase gegeben ist, noch keine sicheren Anhaltspunkte[2]) für die Beurteilung der Lösungseffekte vorhanden sind. PAULING verfährt nun in der Weise, dass er für Ag^+ willkürlich annimmt $R_l = R_g$, daraus in ähnlicher, (nicht mehr ganz einwandfreier) Weise wie bei den Ionen des Krypton- und Xenontypus den Wert für gasförmiges Cd^{2+} (und für die anderen Ionen desselben Typus) berechnet und den sich dabei (mit Hilfe der HEYDWEILLERschen Messungen an Lösungen) für Cd^{2+} ergebenden Lösungseffekt von 0·56 cm^3 wiederum willkürlich auch dem Zn^{2+} und Hg^{2+} zuordnet.

Im Falle des gelösten Hg^{2+}, dessen Wert im gasförmigen Zustand für die Diskussion der Messungen an den dampfförmigen Mercurihalogeniden (vgl. 3. Mitt.) besonders wichtig wäre, liegt dabei noch eine Unstimmigkeit in der Tabelle 14 von HEYDWEILLER vor. Aus den dort angegebenen Zahlen ergäbe sich für $R_{Hg_l^{2+}}$ (bei $\lambda = \infty$ und mit $R_{Na_l^+} = 0·20$) 2·76, während W. GEFFCKEN (XI, Tabelle 5) aus Messungen an $Hg(ClO_4)_2$ (für die D-Linie[3])) den Wert 5·60 fand. Wahrscheinlich hat HEYDWEILLER versehentlich die Äquivalentrefraktion statt der Molrefraktion angegeben.

Während also die in der PAULINGschen Tabelle IV angeführten Werte für den Cu^+- und Ag^+-Typus als wenig zuverlässig angesehen werden müssen, kommt dem Wert für Hg^{2+}, sowie den daraus für die anderen Ionen des Au^+-Typus berechneten, keine Bedeutung zu.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die zwischen den Ergebnissen von PAULING einerseits und den unserigen andererseits bestehende gute Übereinstimmung für $R_{Na_g^+}$ und die angenäherte für R_{K^+} und R_{Cl^-} als eine wertvolle Stütze für die sich gegenseitig ergänzenden Überlegungen angesehen werden kann. Liegen dem von FAJANS und JOOS angewandten Verfahren nur ganz wenige, einfache Voraussetzungen zugrunde, so hat die Rechenmethode von PAULING

---

[1]) Die von WULFF mit SCHALLER (XXVII) und KING (XXVIII) diskutierten „reduzierten" Refraktionen nichtedelgasähnlicher Ionen beziehen sich auf kristallisierte Salze. [2]) Es werden sich solche erst durch Untersuchung des Temperaturkoeffizienten und durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel gewinnen lassen. [3]) Die Differenz zwischen R_D und R_∞ lässt sich beim Hg^{2+} zu etwa 0·3 cm^3 schätzen.

ihrerseits den Vorzug, dass sie bestimmte Werte direkt für gasförmige Ionen liefert. Doch gilt letzteres, wie gezeigt wurde, nur für edelgasähnliche Ionen mit kleinen Kernladungen. So wird man es insbesondere für berechtigt halten, dass PAULING die für *He* gefundene Abschirmungszahl auch bei der Berechnung von Li^+, Be^{2+} usw. anwendet und darf den betreffenden Werten der Tabelle IV Vertrauen entgegenbringen.

V. Über eine neue Beziehung betreffend die Änderungen der Refraktion bei Protonenanlagerung.

1. Allgemeines.

In diesem Kapitel sei ein besonders einfacher Fall der Abweichungen der Molrefraktion von der Additivität bei gasförmigen Teilchen besprochen, nämlich die Verminderung der Refraktion als Folge der Anlagerung eines Protons, dessen Eigenrefraktion Null beträgt, an Ionen oder an neutrale Moleküle. Es ist bereits in der I. Mitt. (S. 15 und 31) bei dem diesbezüglichen Vergleich der verschiedenen Halogenionen sowie der sukzessiven Stufen der Anlagerung des Protons an O^{2-} gezeigt worden (vgl. auch VIII), dass die erwähnte Verminderung der Refraktion um so grösser ist, je grösser die Refraktion[1]) selbst und zwar konnte dies im Falle der Halogenionen nicht nur für die absolute, sondern auch für die relative Verminderung der Refraktion nachgewiesen werden. Es sei hier gezeigt, dass sich diese Beziehung nicht nur auf andere bekannte Fälle der Anlagerung eines Protons an einfach gebaute Ionen und Moleküle verallgemeinern, sondern dass sich dafür auch eine quantitative Fassung geben lässt[2]).

2. Eine Beziehung zwischen Q^{I} und R^{I} für Halogenionen[3]).

In der Tabelle 8 sind fett gedruckt die direkt experimentell bestimmten Refraktionen (für die *D*-Linie) von neutralen Molekülen sowie einige, durch neuere Messungen etwas verbesserte, Ionenwerte nach FAJANS und JOOS, für welche zwischen gasförmigem und ge-

---

[1]) Dies ist verständlich, da die Refraktion das Mass der Deformierbarkeit (Polarisierbarkeit) ist, während die Änderung der Refraktion als Mass der stattgefundenen Deformation angesehen werden kann. [2]) Wegen quantitativer Zusammenhänge betreffend die Änderung der Ionenrefraktion in Kristallgittern vgl. Mitt. IV. [3]) Es sei hier darauf hingewiesen, dass die in diesem Kapitel eingeführten Quotienten Q^{I} und Q^{II} nichts gemeinsames mit den im Kapitel IV benutzten Quotienten Q' und Q'' haben. Die Numerierung der Formeln ist in diesem Kapitel unabhängig von dem Kapitel IV durchgeführt.

Tabelle 8. Verminderung (ΔR) der Refraktion (D-Linie) bei Anlagerung eines Protons nach der Gleichung: $I + H^+ = II$.

I	—	J^-	S^{2-}	SH^-	Br^-	Cl^-	O^{2-}	NH_3	OH^-	OH_2	–
R^{I}	∞	**19·21**	>18·56	13·28	**12·66**	**9·07**	>6·25	**5·63**	4·76	**3·75**	0
ΔR	∞	**5·47**	> 5·28	3·71	**3·52**	**2·40**	>1·49	**1·32**	1·01	0·70	0
R^{II}	∞	**13·74**	13·28*	**9·57**	**9·14**	**6·67**	4·76*	**4·31**	**3·75**	3·05	0
II	—	JH	SH^-	SH_2	BrH	ClH	OH^-	NH_4^+	OH_2	OH_3^+	–
$Q^{I} = \frac{\Delta R}{R^{I}}$	0·2859	**0·2847**	0·2845	0·2794	**0·2780**	**0·2646**	0·2376	**0·2345**	0·2124	0·1878	0
$Q^{II} = \frac{\Delta R}{R^{II}}$	0·4004	**0·3981**	0·3976	0·3877	**0·3851**	**0·358**	0·3120	**0·3063**	0·2697	0·2312	0

Die fettgedruckten Werte entstammen experimentellen Daten, und zwar bei neutralen Molekülen[1]) direkt, bei Ionen mit Hilfe des Wertes $R_{Na_I^+} = 0·200$[2]). Die anderen Werte wurden daraus bei bekannten R^{I} bzw. R^{II} auf Grund der Gleichung (4) (Fig. 2, A) und anderen (Fig. 2, C, D) berechnet. Die so gewonnenen mit * versehenen Zahlen (z. B. $R^{II}_{SH^-} = 13·28$*) dienten ihrerseits zur weiteren Berechnung (z. B. von $R^{I}_{S^{2-}} > 18·56$). Über die Bedeutung von > vgl. Abschn. V, 6, b

löstem Zustand kein Unterschied gemacht worden ist und die wir für die folgende Betrachtung ebenfalls als gegeben ansehen wollen. Sind nun für den im gasförmigen Zustand gedachten Vorgang:

$$I + H^+ = II$$

die Refraktionen von I und II bekannt, so sind es auch die Änderung[3]) der Refraktion ΔR und die Quotienten Q:

$$\Delta R = R^{I} - R^{II}, \quad (1) \qquad Q^{I} = \frac{\Delta R}{R^{I}} \quad \text{und} \quad Q^{II} = \frac{\Delta R}{R^{II}}. \quad (2)$$

Man findet unter diesen ebenfalls fett gedruckten Werten der absoluten und relativen Änderungen der Refraktion die der Bildung von ClH, BrH, JH aus den Ionen und dem Vorgang $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ entsprechenden. Trägt man für diese vier Fälle der Protonenlagerung die Werte von Q^{I} gegen R^{I} und Q^{II} gegen R^{II} auf, so gewinnt man sofort den Eindruck, dass Q^{I} und Q^{II} für grosse R je einem oberen

[1]) Vgl. wegen der Werte für Halogenwasserstoffe 3. Mitt. Tab. 8, für SH_2 2. Mitt. S. 171, für OH_2 6. Mitt. S. 204. Der Wert von NH_3 ergibt sich aus den Messungen von C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. (A) **213**, 1. 1913. [2]) Näheres darüber vgl. Kapitel IV. [3]) Unter Änderung der Refraktion (ΔR) verstehen wir hier den absoluten Betrag der Änderung.

Grenzwert und für $R=0$ dem Wert 0 zustreben[1]). Es war deshalb naheliegend, für eine quantitative Darstellung einen Ausdruck von der Form

$$Q = Q_\infty\,(1 - e^{-kR}) \tag{3}$$

zu versuchen, der für $R=0$ $Q=0$ und für $R=\infty$ den Grenzwert Q_∞ liefert.

Zu seiner Prüfung und zur Auswertung der Konstanten Q_∞ und k wurden zunächst nur die drei vollkommen analogen Fälle der Anlagerung eines Protons an die drei Halogenionen[2]) Cl^-, Br^-, J^- herangezogen. Es zeigt sich, dass sich Q^{I} in Abhängigkeit von R^{I} vorzüglich durch die Gleichung

$$Q^{\mathrm{I}} = 0{\cdot}2859\,(1 - e^{-0{\cdot}2848\,R^{\mathrm{I}}}) \tag{4}$$

darstellen lässt.

Die Umformung der Gleichung ergibt:

$$\log\,(0{\cdot}2859 - Q^{\mathrm{I}}) = -0{\cdot}5438 - 0{\cdot}1237\,R^{\mathrm{I}}. \tag{5}$$

In der Fig. 2 ist im Falle der Linie A als Ordinate $(0{\cdot}2859 - Q^{\mathrm{I}})$ im logarithmischen Massstab gegen R^{I} als Abszisse aufgetragen, und die Punkte für die drei Fälle wie auch für $R=0$ liegen in der Tat fast vollkommen auf einer Geraden. Die Genauigkeit, mit der sich mit Hilfe von (4) Q^{I}, also auch ΔR, aus der Refraktion R^{I} der Halogenionen berechnen lassen, ist zahlenmässig aus Tabelle 9 zu ersehen.

Tabelle 9. Prüfung der Gleichung (4) bzw. (5).

	R^{I}	Q^{I}		ΔR	
		beob.	ber.	beob.	ber.
J^-	19·21	0·2847	0·2847	5·47	5·470
Br^-	12·66	0·2780	0·2781	3·52	3·521
Cl^-	9·07	0·2646	0·2643	2·40	2·397
NH_3	5·63	0·2345	0·2285	1·32	1·286

Die Übereinstimmung von ΔR_{ber} mit ΔR_{beob} ist besser als sie auf Grund der den Werten der Refraktion der Halogenwasserstoffe und insbesondere der gasförmigen Halogenionen noch anhaftenden Unsicherheit (vgl. Abschn. IV, 6) zu erwarten wäre. Doch sei gleich erwähnt, dass, wenn man der Ableitung der Refraktion der Halogenionen statt

[1]) Für $R^{\mathrm{I}}=0$ ist auch $\Delta R=0$. Daraus ergibt sich $Q^{\mathrm{I}} = \frac{\Delta R}{R^{\mathrm{I}}} = \frac{0}{0} = 0$ zwar nicht mit Notwendigkeit, ist jedoch in diesem Falle physikalisch durchaus plausibel.
[2]) Im Falle des Fluors ist für den gasförmigen Zustand der Refraktionswert weder für F^- noch für FH mit genügender Sicherheit bekannt (vgl. I, S. 23).

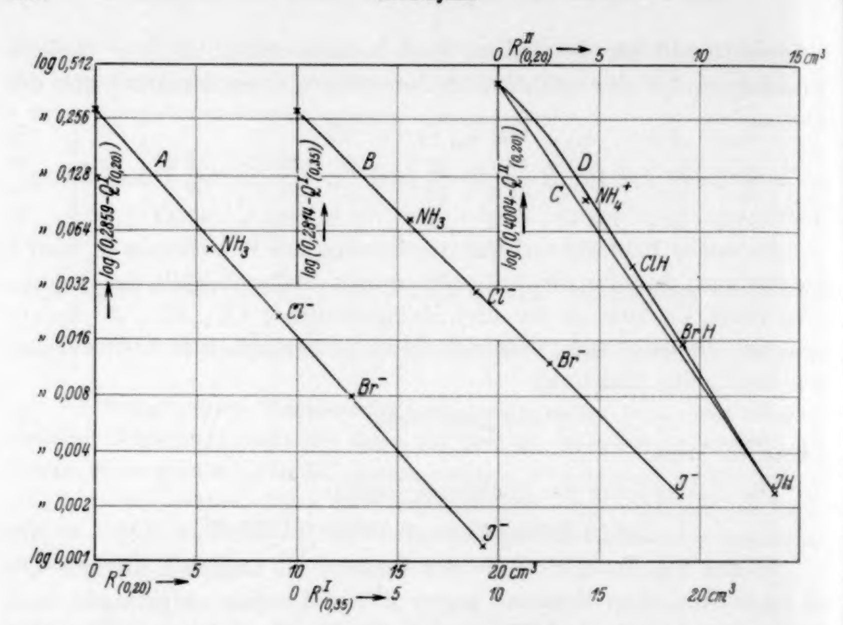


Fig. 2. Abhängigkeit der relativen Änderung Q der Refraktion (bei dem Vorgang $\mathrm{I} + H^+ = \mathrm{II}$) von R^{I} und R^{II}.

Die Indices 0·20 und 0·35 bedeuten, dass den entsprechenden Werten R^{I} und Q^{I} sowie R^{II} und Q^{II} von Ionen der Wert 0·200 bzw. 0·350 cm³ für das gelöste Na^+ zugrunde liegt.

$R_{Na_l^+} = 0{\cdot}200$ einen etwas anderen Wert zugrunde legt, die Beziehung zwischen Q^{I} und R^{I} mit geänderten Konstanten der Form nach erhalten bleibt. Wählt man z. B. für die Refraktionswerte der Halogenionen die der Tabelle 5, welche abgeleitet wurden aus dem als obere Grenze (vgl. Abschn. IV, 3) betrachteten Wert

$$R_{Na_l^+} = 0{\cdot}350, \text{ so gilt in Gl. (4): } Q^{\mathrm{I}}_{\infty} = 0{\cdot}2814 \text{ und } k = 0{\cdot}2522 \text{ cm}^{-3}. \quad (4a)$$

Tabelle 10.

I	J^-	S^{2-}	SH^-	Br^-	Cl^-	O^{2-}	NH_3	OH^-	OH_2
R^{I}	**19·06**	> 18·18	13·12	**12·51**	**8·92**	> 5·94	**5·63**	4·65	**3·75**
ΔR	**5·32**	> 5·06	3·55	**3·37**	**2·25**	> 1·29	**1·17**	0·90	0·64
R^{II}	**13·74**	13·12*	**9·57**	**9·14**	**6·67**	4·65*	**4·46**	**3·75**	3·11
II	JH	SH^-	SH_2	BrH	ClH	OH^-	NH_4^+	OH_2	OH_3^+

Vgl. die Erklärungen zur Tabelle 8. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in Tabelle 10 angenommen wurde $R_{Na_l^+} = 0{\cdot}350$ [vgl. die Formel (4a) und Fig. 2, B).

Die entsprechende graphische Darstellung ist in Fig. 2 durch die Gerade *B* gegeben, die zugehörigen Zahlenwerte sind in Analogie zur Tabelle 8 in der gekürzten Tabelle 10 angeführt. Im folgenden wird die nähere Diskussion auf Grund der Konstanten der Gleichung (4) erfolgen, doch werden zum Teil auch die aus den anderen Grenzwerten (4a) folgenden Schlüsse erwähnt.

In theoretischer Hinsicht sehr interessant ist das Ergebnis, dass die bei Anlagerung eines Protons stattfindende relative Änderung der Refraktion $\left(Q = \frac{\Delta R}{R}\right)$ für grosse Werte von R tatsächlich einem Grenzwert zuzustreben scheint, der praktisch bereits beim J^- ($R = 19{\cdot}2$) erreicht ist ($Q_{J^-} = 0{\cdot}2847$, $Q_\infty = 0{\cdot}2859$).

3. Beziehung zwischen Q^{II} und R^{II}.

Die direkte Anwendung der Gleichung (4) oder (5) für Berechnung von ΔR ist nur dann möglich, wenn R^I bekannt ist. Doch liegen mehrere Fälle vor, für welche R^I unsicher, dagegen R^{II} gut bekannt ist, so z. B. für $SH^- + H^+ \rightarrow SH_2$. Versucht man nun die Abhängigkeit zwischen Q^{II} und R^{II} durch eine Formel darzustellen, ohne zunächst auf deren notwendigen Zusammenhang mit (4) Rücksicht zu nehmen, so zeigt sich, dass, wenn man sich wiederum auf die drei Halogenionen beschränkt, die Gleichung

$$Q^{II} = 0{\cdot}4015\,(1 - e^{-0{\cdot}3456\,R^{II}}) \tag{6}$$

die Daten ganz befriedigend[1]) wiedergibt. Jedoch können die beiden Gleichungen (4) und (6) nicht zugleich richtig sein. Denn zwischen Q^I und Q^{II} bestehen die Beziehungen

$$Q^{II} = \frac{\Delta R}{R^{II}} = \frac{\Delta R}{R^I - \Delta R} = \frac{Q^I}{1 - Q^I}, \quad \text{entsprechend} \quad Q^I = \frac{Q^{II}}{1 + Q^{II}}, \tag{7}$$

welche auch für grosse Werte von R^I und R^{II} gelten müssen, d. h. es müsste sein

$$Q^{II}_\infty = \frac{Q^I_\infty}{1 - Q^I_\infty}. \tag{7a}$$

Aus (7a) und $Q^I_\infty = 0{\cdot}2859$ folgt nun $Q^{II}_\infty = 0{\cdot}4004$, was mit dem in Gleichung (6) angenommenen Wert $0{\cdot}4015$ nicht genau übereinstimmt. Es lässt sich auch leicht zeigen, dass $Q^I = f^I(R^I)$ und $Q^{II} = f^{II}(R^{II})$ nicht beide zugleich einfachen Exponentialfunktionen von der Form (3) streng entsprechen können. Es ist formal ziemlich willkürlich, ob man

[1]) Die grösste Abweichung liegt bei ClH vor, wo $\Delta R_{\text{beob}} = 2{\cdot}40$, $\Delta R_{\text{ber}} = 2{\cdot}412$ ist.

die Gleichung (4) für Q^I oder (6) für Q^{II} als genau gültig annimmt[1]. Da es aber sinnvoller ist, den Deformationseffekt auf die Deformierbarkeit des Ausgangsproduktes zu beziehen als auf die des Endproduktes, sei die Formel (4) für Q^I als die richtige angenommen, wobei f^{II} eine kompliziertere Form erhält.

4. Berechnung von R^I aus R^{II}.

(Mitbearbeitet von H. Zorn[2]).

Um nun doch zur Ermittlung von R^I aus bekanntem R^{II} zu gelangen, ist es am einfachsten, zunächst für eine Reihe vorgegebener Werte von R^I mit Hilfe von (4) oder (5) das Q^I und daraus auf Grund der aus (1) und (2) sich direkt ergebenden Beziehung (8a)

$$R^{II} = R^I\,(1 - Q^I), \tag{8a}$$

$$R^I = R^{II}\,(1 + Q^{II}), \tag{8b}$$

das R^{II} und aus (7) auch das Q^{II} zu berechnen. Trägt man jetzt $(Q^{II}_\infty - Q^{II})$, d. h. $(0{\cdot}4004 - Q^{II})$ logarithmisch gegen R^{II} auf, so resultiert die in der Fig. 2 gegen die Abszissenachse schwach konkave Kurve D, der sich die experimentellen Punkte für ClH, BrH, JH, NH_4^+ (vgl. dazu S. 142) natürlich mit derselben Genauigkeit anschmiegen wie der Geraden A.

Für Überschlagsrechnungen genügt es, für ein gegebenes R^{II} aus der Kurve das zugehörige Q^{II} abzulesen, und man gewinnt mit Hilfe von (8b) auch das R^I.

Soll bei der Berechnung von R^I die zweite Dezimale sicher sein, so kann man verschieden verfahren.

1. Durch zwei Punkte, am besten durch $R^{II} = 0$, $Q^{II} = 0$ und $R^{II}_{JH} = 13{\cdot}74$, $(0{\cdot}4004 - Q^{II}_{JH}) = 0{\cdot}0023$ legt man eine Gerade C von der Form (5), ihr entspricht in der Gleichung (3) der Wert $k = 0{\cdot}3723\ \text{cm}^{-3}$, berechnet für eine Reihe von R^{II}-Werten, für welche $(Q^{II})_{\text{genau}}$ auf obige Weise aus R^I ermittelt worden ist, das $(Q^{II})_{\text{linear}}$ und trägt die Differenz beider gegen R^{II} auf Millimeterpapier auf. Auf der so resultierenden Kurve, welche ein Maximum $(Q^{II})_{\text{linear}} - (Q^{II})_{\text{genau}} = 0{\cdot}050$ bei $R^{II} = 1{\cdot}8$ aufweist, kann dann umgekehrt für gegebenes R^{II} diese Korrekturgrösse für das exakt berechnete $(Q^{II})_{\text{linear}}$ abgelesen werden. Z. B. ist für $R^{II}_{OH_2} = 3{\cdot}75$:

$$Q^{II}_{\text{linear}} = 0{\cdot}3013, \quad (Q^{II})_{\text{linear}} - (Q^{II})_{\text{genau}} = 0{\cdot}0316,$$

also $Q^{II} = 0{\cdot}2697$ und $R^I_{OH^-} = 4{\cdot}76$.

---

[1] Da es sich bei dem refraktometrischen Effekt (insbesondere für die D-Linie) der Anlagerung eines Protons an Gebilde mit vielen Elektronen um eine recht komplizierte Grösse handelt, dürfte es kaum möglich werden, mit der hier benötigten Genauigkeit theoretisch zu entscheiden, ob f^I oder f^{II} streng der Form (3) entsprechen. — Übrigens lässt sich die Abhängigkeit zwischen Q^I und R^I auch für die Refraktion für unendlich lange Wellen mit gewisser Annäherung durch eine Beziehung von der Form (3) darstellen. Doch ist die Extrapolation für $\lambda = \infty$ in manchen Fällen (z. B. für gasförmiges BrH) unsicher, in anderen überhaupt noch nicht möglich, so dass es nicht lohnend ist, hier darauf einzugehen.

[2] Herr cand. chem. H. Zorn war mir auch bei den numerischen Rechnungen der Abschn. 5 und 6 behilflich, wofür ihm bestens gedankt sei.

2. Eleganter ist folgendes Näherungsverfahren[1]).

Aus (1), (2) und (4) erhält man:

$$(1-Q^{\mathrm{I}}_{\infty})R^{\mathrm{I}}-R^{\mathrm{II}}+Q^{\mathrm{I}}_{\infty}R^{\mathrm{I}}e^{-kR^{\mathrm{I}}}=0. \tag{9}$$

Setzt man $kR^{\mathrm{I}}=x$, so folgt nach einigen Umformungen

$$x=\frac{k}{1-Q^{\mathrm{I}}_{\infty}}R^{\mathrm{II}}-Q^{\mathrm{II}}_{\infty}\,x\,e^{-x} \quad \text{oder} \quad x=0{\cdot}3988\,R^{\mathrm{II}}-0{\cdot}4004\,x\,e^{-x}. \tag{10}$$

Man findet so durch sukzessive Approximation:

$$x_0=0{\cdot}3988\,R^{\mathrm{II}};\quad x_1=x_0-0{\cdot}4004\,x_0e^{-x_0};\quad x_2=x_0-0{\cdot}4004\,x_1e^{-x_1}\quad \text{usw.}$$

Also z. B. für $R^{\mathrm{II}}_{OH_2}=3{\cdot}75$ ergibt sich

$$x_0=1{\cdot}496\quad x_1=1{\cdot}362\quad x_2=1{\cdot}355_8\quad x_3=1{\cdot}355_5\quad \text{und}\quad R^{\mathrm{I}}_{OH^-}=\frac{1{\cdot}356}{0{\cdot}2848}=4{\cdot}76.$$

3. Schliesslich sei eine Tabelle angegeben, in der für runde R^{II}-Werte die zugehörigen R^{I} zu finden sind. Durch lineare Interpolation findet man R^{I} mit einer Ungenauigkeit von weniger als 0·003 cm³.

Tabelle 11. Zugehörige Werte von R^{II} und R^{I} gemäss der Gleichung (4).

R^{II}	R^{I}	R^{II}	R^{I}	R^{II}	R^{I}	R^{II}	R^{I}
3·00	$3{\cdot}68_3$	4·75	$6{\cdot}22_8$	8·00	$11{\cdot}01_2$	11·50	$16{\cdot}03_8$
3·25	$4{\cdot}04_0$	5·00	$6{\cdot}60_1$	8·50	$11{\cdot}73_6$	12·00	$16{\cdot}74_8$
3·50	$4{\cdot}40_0$	5·50	$7{\cdot}34_1$	9·00	$12{\cdot}45_9$	12·50	$17{\cdot}45_5$
3·75	$4{\cdot}76_1$	6·00	$8{\cdot}07_9$	9·50	$13{\cdot}18_0$	13·00	$18{\cdot}16_1$
4·00	$5{\cdot}12_4$	6·50	$8{\cdot}81_5$	10·00	$13{\cdot}89_6$	13·50	$18{\cdot}86_8$
4·25	$5{\cdot}49_0$	7·00	$9{\cdot}55_0$	10·50	$14{\cdot}61_1$	14·00	$19{\cdot}57_5$
4·50	$5{\cdot}85_8$	7·50	$10{\cdot}28_2$	11·00	$15{\cdot}32_6$	14·50	$20{\cdot}28_1$

5. Anwendung der neuen Beziehung auf die Protonenanlagerung an einfach geladene Anionen.

Die in den Abschn. 1 bis 4 am Beispiele der Halogenionen abgeleiteten Beziehungen wird man auch für andere Fälle der Anlagerung eines Protons an einfach geladene edelgasähnliche Anionen ohne weiteres anwenden dürfen und somit für gegebenes R^{I} bzw. R^{II} den zugehörigen anderen R-Wert berechnen können. Dies sei zunächst zur Nachprüfung der unsicheren Werte der Refraktion von OH^- und SH^- benutzt.

Refraktion von OH^-. Es ist schon in I, S. 32, auf Grund der Abstufung der Werte in der Reihe O^{2-}, OH^-, OH_2, OH_3^+ erwähnt worden, dass der aus den Messungen von Heydweiller für die Lösung

[1]) Dieses ist mir von Herrn C. Carathéodory angegeben worden, dem ich für seine grosse Freundlichkeit auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

folgende Wert $R^{I}_{OH^-} = 5{\cdot}10$ für das gasförmige Ion möglicherweise zu hoch ist. Diese Vermutung erhält durch die Anwendung der neuen Beziehung eine gewichtige Stütze, denn aus $R^{II}_{H_2O} = 3{\cdot}75$ des Wasserdampfes ergibt sich $R^{I}_{OH^-_g} = 4{\cdot}76$[1]). Sollte sich der HEYDWEILLERsche Wert für die Lösung bestätigen, so wäre die Differenz $5{\cdot}10 - 4{\cdot}76 = 0{\cdot}34$, wie schon in I, S. 32 erwähnt wurde, als Erhöhung der Refraktion des Wassers durch das gelöste OH^- aufzufassen (vgl. Abschn. IV, 5).

Refraktion von SH^-. Aus Messungen von KÜMMEL[2]) folgt für die D-Linie, je nachdem ob man bei der Extrapolation auf $c = 0$ Messpunkte unterhalb von 1 norm. mitverwendet oder nicht, für die Molrefraktion von:

$NaSH$ 13·1 oder 13·4; daraus SH^- 12·9 oder 13·2

KSH 14·4 „ 14·6; „ SH^- 12·2 „ 12·4.

Dem Mittelwert $R_{SH^-} = 12{\cdot}8$ aus den letzteren, wohl mehr zuverlässigen Zahlen kommt somit eine Unsicherheit von $\pm 0{\cdot}4$ zu. Aus $R^{II}_{SH_2} = 9{\cdot}57$ folgt nun (vgl. Tabelle 8) $R^{I}_{SH^-} = 13{\cdot}28$, was nahe mit dem aus $NaSH$ sich ergebendem Wert übereinstimmt.

Bei komplizierter gebauten Ionen lässt sich die Beziehung schwer eindeutig anwenden[3]). So gilt für die Anlagerung des Protons an das Cyanion $R^{I}_{CN^-} = 8{\cdot}34$[4]) und $R^{II}_{CNH} = 6{\cdot}47$[5]), also $\Delta R = 1{\cdot}87$. Würde man nun in Gleichung (4) für R^{I} die ganze Refraktion von CN^- einsetzen, so wäre zu erwarten $\Delta R = 2{\cdot}16$, also ein grösserer Wert als der experimentelle. Doch ist zu berücksichtigen, dass wenn man das Cyanion als $:C:::N:$ formuliert, für die Anwendung der Beziehung nur die Refraktion eines Oktetts massgebend ist, das sei es dem C oder dem N gehört, also nur etwa $0{\cdot}8 \cdot 8{\cdot}34$. Es wäre danach $R^{I} \sim 6{\cdot}66$, woraus aus Gleichung (4) oder Tabelle 11 folgen würde $\Delta R \sim 1{\cdot}62$, ein Wert, der kleiner als der experimentelle Wert 1·87 ist[6]).

---

[1]) Die entsprechenden Werte auf Grund der Annahme $R_{Na^+_l} = 0{\cdot}350$ sind in Tabelle 10 und 7b zu finden. [2]) A. KÜMMEL, Diss., Rostock 1914, S. 45 und 46. [3]) Bezüglich des Nitrations vgl. FAJANS, VIII, S. 381. [4]) Abgeleitet in I, S. 20, aus älteren Messungen von M. LE BLANC und P. ROHLAND, Z. physikal. Ch. **19**, 261. 1896. [5]) Vgl. K. H. MEYER und H. HOPFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1709. 1921. [6]) Durch eine Nachprüfung von R_{CN^-} und Einsetzen des Wertes für gasförmige Blausäure (6·47 gilt für den flüssigen Zustand) können sich die Zahlen ein wenig ändern.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Formiation, Acetation usw. Für den Vorgang

$$\begin{array}{c} H \\ \ddot{} \\ H:\underset{..}{\overset{..}{C}} \\ H \end{array} : \begin{array}{c} \\ C:\ddot{O}: \\ :\underset{}{\overset{..}{O}}: \end{array} + H^+ = \begin{array}{c} H \\ \\ H:\underset{..}{\overset{..}{C}} \\ H \end{array} : \begin{array}{c} \\ C:\ddot{O}:H \\ :\overset{..}{O}: \end{array}$$

ist es naheliegend als R^{I} die Refraktion des an C einfach gebundenen O-Oktetts einzusetzen. Nun ist $R_{H_3CCOO^-} = 14{\cdot}36$[1]), während die Refraktionsanteile für die $C:C$-Bindung, $H:C$-Bindung bzw. das Oktett $\begin{array}{c} C \\ :: \\ :O: \end{array}$ gleich 1·209, 1·704 bzw. 3·420 sind (vgl. K. FAJANS und C. A. KNORR II. Mitt.). Somit gilt $R^{\mathrm{I}} = 14{\cdot}36 - (1{\cdot}209 + 3 \cdot 1{\cdot}704 + 3{\cdot}420) = 4{\cdot}62$, und es wäre zu erwarten $\Delta R = 0{\cdot}97$. Da nun $R_{H_3CCOOH} = 13{\cdot}20$ ist[2]) ergibt sich experimentell $\Delta R = 1{\cdot}16$, also ein deutlich grösserer Wert. Man kann aus beiden Beispielen folgern, dass bei den betreffenden Protonenanlagerungen ausser des unmittelbar beteiligten O-Oktetts auch andere Teile des Elektronensystems mitbeeinflusst werden.

6. Ist Q vom Ladungszustand abhängig?

Von Wichtigkeit ist nun die Frage, ob der diskutierte refraktometrische Effekt der Protonenanlagerung vom Ladungszustand der beiden Stoffe abhängt, d. h. ob die Beziehung (4) und die folgenden unverändert für die Anlagerung eines Protons auch an ein neutrales Molekül oder an ein zweifach geladenes Anion gelten. Es ist nämlich ΔR als ein Mass der bei der Anlagerung des Protons stattfindenden Änderung (Deformation) des betreffenden Gebildes anzusehen und die Grösse dieser Deformation hängt nicht nur von der Deformierbarkeit (Refraktion), sondern auch von der Stärke des deformierenden Faktors ab. Nun ist die Energie der Anlagerung eines Protons an ein neutrales Molekül, infolge des Fehlens der COULOMBschen Anziehung zwischen Überschussladungen, kleiner als die an ein einfach geladenes Anion von

---

[1]) Nach Messungen von J. A. WASASTJERNA, Acta Soc. Scient. Fennicae **50**, Nr. 2, 1920, Tabelle 37. Ein eventueller Lösungseffekt müsste hier und beim CN^- berücksichtigt werden. [2]) Nach unveröffentlichten Messungen von P. HÖLEMANN und H. GOLDSCHMIDT im Dampfzustande bei 200° C (die Doppelmoleküle sind hier praktisch vollkommen dissoziiert). Bei Erniedrigung der Temperatur zu 120° zeigte sich eine Zunahme von R um etwa 0·3%, die wohl auf die Assoziation zurückzuführen ist. Mit dem Wert der flüssigen Essigsäure $R = 13{\cdot}00$ würde folgen $\Delta R_{\mathrm{exp}} = 1{\cdot}36$, also ein noch grösserer Wert.

ungefähr gleicher Polarisierbarkeit und erst recht kleiner als die an ein doppelt geladenes Anion[1]). Es wäre deshalb zu erwarten, dass auch ΔR und Q^{I} mit zunehmender negativer Ladung der betrachteten Gebilde steigen.

a) Kein nachweisbarer Unterschied zwischen einfach geladenen Ionen und neutralen Molekülen.

Der Fall $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ ermöglicht eine Prüfung bei einem neutralen Molekül. Es lässt sich aus Tabelle 9 und Fig. 2, A kein Anhaltspunkt für den erwähnten Einfluss erkennen, der experimentelle Wert von ΔR ist nicht kleiner als der auf Grund von (4) berechnete, sondern sogar um 0·03 grösser; doch übersteigt diese Abweichung nicht die Unsicherheit der experimentellen Werte, insbesondere des von $R_{NH_4^+}$ [2]). Wählt man nämlich für $R_{Na_l^+}$ statt dem der Tabelle 8 und 9 zugrunde liegenden Wert 0·200 den anderen Grenzwert 0·35, so ergibt sich $R_{NH^+_{4_l}} = 4·46$ und deshalb $\Delta R = 1·17$ (vgl. Tabelle 10), wodurch Q^{I} um mehr als 10% kleiner wird als in Tabelle 8. In der zugehörigen Darstellung Fig. 2, B zeigt jetzt $Q^{I}_{NH_3}$ von der für die Halogenionen geltenden Beziehung eine Abweichung zu kleineren Werten. Der Unterschied zwischen dem der Geraden B entsprechenden theoretischen Wert $\Delta R = 1·20$ und dem experimentellen Wert 1·17 ist aber für sichere Schlussfolgerungen doch zu klein[3]).

Man wird deshalb bei der Anwendung der Formel (4) auch auf die Anlagerung des Protons an OH_2 keine Rücksicht auf den Ladungszustand nehmen.

Refraktion von OH_3^+. Aus dem Wert für dampfförmiges Wasser $R^{I}_{OH_2} = 3·75$ folgt für den Gaszustand $R^{II}_{OH_3^+} = 3·05$ (3·11[4])).

---

[1]) So gelten im Gaszustand schätzungsweise folgende Gleichungen: $O^{2-} + H^+ = OH^- + 550$ kcal; $OH^- + H^+ = OH_2 + 370$ kcal (F. Hund, Z. Physik **32**, 18. 1925); $NH_3 + H^+ = NH_4^+ + 200$ kcal (H. G. Grimm, Handb. d. Physik **24**, 518. 1927). Obwohl die Deformierbarkeit von OH^- ($R = 4·8$) kleiner ist als die von NH_3 (5·6), ist die Energie im ersten Falle wesentlich grösser als im zweiten. [2]) So gilt letzterer Wert für die wässerige Lösung, während ein gewisser refraktometrischer Lösungseffekt auch für NH_4^+ als wahrscheinlich angenommen werden kann (vgl. XXI), ohne dass sich über sein Vorzeichen oder Grösse etwas sicheres aussagen liesse. [3]) Da $R_{PH_3} = 11·5$ ist (vgl. z. B. I, S. 32) wäre bei dem Vorgang $PH_3 + H^+ = PH_4^+$ zu erwarten $\Delta R = 3·2$. Hier wäre die obige Frage eher zu entscheiden, wenn nicht die Instabilität von PH_4^+ Schwierigkeiten bereiten würde. [4]) Hier und im folgenden sind die dem Wert $R_{Na_l^+} = 0·35$ entsprechenden Zahlen (vgl. Tabelle 10) in Klammern beigefügt.

Würde dieser Wert unverändert auch für das gelöste OH_3^+ gelten, so wäre die Erniedrigung der Molrefraktion 3·71 des flüssigen Wassers durch Auflösen des Protons gleich 3·71—3·05 (3·11) = 0·66 (0·60) d. h. es müsste gelten: $R_{H_l^+} = -0{\cdot}66$ (—0·60).

Der experimentelle Wert für $R_{H_l^+}$ liegt noch nicht ganz fest, da bei Säuren die Extrapolation des Konzentrationsganges der Refraktion auf $c = 0$ mit noch etwas grösseren Unsicherheiten verbunden ist als bei Salzen (vgl. Abschn. IV, 6). Es wurde für $R_{H_l^+}$ in VIII, S. 364 der Wert —0·60 (—0·45) und neuerdings von R. Lühdemann —0·53 (—0·38) angegeben[1]).

Die Abweichung dieser Werte von —0·66 (—0·60) wäre dem Vorzeichen nach zu verstehen, wenn für die Anlagerung eines Protons an ein neutrales Molekül Q^I doch kleiner sein sollte als für Anionen, denn es wäre dann $R_{OH_3^+} = 3{\cdot}05$ (3·11) als untere Grenze anzusehen. Übrigens ist auch nicht von der Hand zu weisen, dass die Refraktion von OH_3^+, unter Einwirkung der Dipole des Lösungsmittels auf die leicht verschieblichen Protonen des OH_3^+ (vgl. VIII, S. 369), eine Erhöhung erfährt.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, dass die scheinbare Molrefraktion von HCl bei grosser Verdünnung in CH_3OH als Lösungsmittel um 0·22, in C_2H_5OH um 0·42 kleiner ist als in Wasser[2]). Führt man den Unterschied ganz auf die Einwirkung des Protons auf das Lösungsmittel zurück, so würde sich für dessen Lösungseffekt in OH_2 —0·53, in CH_3OH —0·75, in C_2H_5OH —0·95 ergeben. Da die Refraktion des Oktetts $C{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}H$ nur 3·23 (vgl. Mitt. II, S. 256) beträgt, also kleiner als die des OH_2 ist, muss man folgern, dass es sich einerseits wohl um einen ähnlichen Einfluss auf entferntere Teile des Elektronensystems handelt, wie er im Abschn. 5 für CNH und das Acetation besprochen wurde, andererseits liegt hier aber wohl auch eine Einwirkung des solvatisierten Protons auf weitere leicht polarisierbare Moleküle des Lösungsmittels vor, deren Refraktion für CH_3OH 8·3, für C_2H_5OH 12·8 beträgt. Für letzteren Einfluss spricht auch eine ähnliche Abstufung der Refraktionen von gelöstem $LiCl$.

b) Verstärkung des Effektes bei doppelt geladenen Anionen.

Um nun zu prüfen, ob sich ein Einfluss der Ladung beim Übergang zu doppelt geladenen Ionen feststellen lässt, berechnen wir die Refraktionen von O^{2-} und S^{2-} durch Anwendung der neuen Beziehung auf den Vorgang $O^{2-} + H^- = OH^-$ und den analogen bei S^{2-}, unter Zugrundelegung der im Abschn. V, 5 ermittelten Werte für OH^- und SH^-, und vergleichen sie mit den aus den Abstufungen innerhalb der edelgasähnlichen Ionen abgeleiteten (Tabelle 3 bzw. 5) Zahlen.

---

[1]) Im Kapitel IV ist der Wert —0·6 (—0·4$_5$) benutzt worden. [2]) Vgl. E. Schreiner, Z. physikal. Ch. **135**, 461. 1928.

Aus $R^{II}_{OH^-} = 4{\cdot}76$ $(4{\cdot}65)$ wäre ohne Einfluss der doppelten Ladung zu erwarten $R^{I}_{O^{2-}} = 6{\cdot}25$ $(5{\cdot}94)$, d. h. $\Delta R = 1{\cdot}49$ $(1{\cdot}29)$. Hingegen folgt aus Tabelle 3 bzw. 5: $\Delta R = R_{O^{2-}} - R_{OH^-} = 6{\cdot}95\ (7{\cdot}23) - 4{\cdot}76\ (4{\cdot}65) = 2{\cdot}19$ $(2{\cdot}58)$. Danach wäre also der refraktometrische Effekt der Protonenanlagerung an ein doppelt geladenes Ion im Verhältnis von $\frac{2{\cdot}19}{1{\cdot}49} = 1{\cdot}47$ (wenn $R_{Na^+_i} = 0{\cdot}200$ ist) oder sogar $\frac{2{\cdot}58}{1{\cdot}29} = 2{\cdot}00$ $(R_{Na^+_i} = 0{\cdot}35)$ grösser als bei einem einfach geladenen Ion derselben Polarisierbarkeit.

Beim S^{2-} gilt entsprechend folgendes: Aus $R^{II}_{SH^-} = 13{\cdot}28$ $(13{\cdot}12)$ würde sich aus Tabelle 11 ergeben $R^{I}_{S^{2-}} = 18{\cdot}56$ $(18{\cdot}18)$, d. h. $\Delta R = 5{\cdot}28$ $(5{\cdot}06)$. Hingegen folgt aus Tabelle 3 (5): $\Delta R = R_{S^{2-}} - R_{SH^-} = 22{\cdot}7$ $(23{\cdot}2) - 13{\cdot}28\ (13{\cdot}12) = 9{\cdot}4$ $(10{\cdot}1)$. Hier erhält man für den eben erwähnten Faktor: $\frac{9{\cdot}4}{5{\cdot}28} = 1{\cdot}78$ bzw. $\frac{10{\cdot}1}{5{\cdot}06} = 2{\cdot}00$.

Die sich ergebenden Zahlen liegen also zwischen 1·5 und 2·0, so dass die quantitative Seite noch nicht als geklärt angesehen werden kann, doch kann die Existenz des Einflusses der Grösse der Ladung auf den refraktometrischen Effekt der Protonenanlagerung an Anionen wohl als gesichert angesehen werden. Denn sonst wäre auf Grund der Tabelle 8 z. B. $R_{S^{2-}} = 18{\cdot}56$ und in Tabelle 3 ergäbe sich folgende ganz unregelmässige Abstufung der Quotienten Q':

S^{2-}	Q'	Cl^-	Q'	A	Q'	K^+
18·56	$2{\cdot}04_7$	$9{\cdot}06_5$	$2{\cdot}15_8$	4·20	$1{\cdot}86_8$	$2{\cdot}25_5$

Man kann somit die auf Grund der Gleichung (4) sich ergebenden ΔR-Werte bei doppelt geladenen Anionen nur als eine untere Grenze ansehen, daher die Ungleichheitszeichen in Tabelle 8 und 10.

VI. Refraktometrisches Verhalten und Charakter der chemischen Bindung[1]).

Nachdem im Kapitel V am Beispiel der Protonenanlagerung von neuem gezeigt worden ist, dass die Abweichungen der Refraktion von der Additivität in analogen Fällen durch einfache Gesetzmässigkeiten beherrscht werden, sei hier an Hand des refraktometrischen Verhaltens einer grösseren Reihe von Halogeniden die Art deren chemischen Bindungscharakters diskutiert. Die Klärung des Zu-

[1]) Vgl. dazu auch das Buch von N. V. Sidgwick, Some physical properties of the covalent link in chemistry (The George Fisher Baker Lectureship at Cornell University, Vol. 11), New York 1933. — H. G. Grimm und H. Wolff, Hdb. d. Physik, **24**, 923ff. 1933.

sammenhanges zwischen diesen beiden Eigenschaften bildete ja das Hauptziel der in der letzten Zeit durchgeführten Untersuchung von Stoffen mit nichtedelgasähnlichen Kationen.

Was zunächst das diesbezügliche Verhalten der Stoffe mit edelgasähnlichen Kationen anbelangt, so zeigte die eingangs des Kapitels II erwähnte Abhängigkeit der bei Vereinigung von Ionen eintretenden Verminderung der Refraktion eines Anions von der Ladung und Grösse des Kations sowie von der Polarisierbarkeit des Anions, dass es sich hier um eine Beeinflussung der Elektronenhülle des letzteren durch das elektrostatische Feld des Kations handelt. Mit einer solchen Auffassung im Einklang (näheres vgl. VII. Mitt.) steht weiterhin die Tatsache, dass in Molekülen (z. B. CCl_4), welche man sich aus einem kleinen oder hoch geladenen edelgasähnlichen Kation (C^{4+}) und einem leicht deformierbaren Anion (Cl^-) hervorgegangen denken kann, dieses eine entsprechend starke Verminderung der Refraktion erfährt (R_∞ fällt hier von 8·73 auf 6·47) und dass solche Stoffe auf Grund ihres gesamten Verhaltens nicht mehr als typisch polar angesehen werden können. Denn unter der polarisierenden Wirkung des Kations wird die Elektronenhülle des Anions zu diesem herübergezogen, wodurch der polare Gegensatz verwischt und der Bautypus sich dem unpolaren nähert, und zwar um so mehr, je stärker diese Deformation des Anions ist. Weiterhin muss diese Wirkung des kleinen und hoch geladenen C^{4+} auf die Elektronenhülle des Cl^- eine weitgehende, von einer Erniedrigung der Refraktion begleitete Verfestigung der Hülle bedingen.

Nun ist schon in der VII. Mitt., S. 516 an Hand der in der folgenden Arbeit von Bredig, v. Hirsch und Wüst ausführlich mitgeteilten Messungen an dampfförmigen Mercurihalogeniden die Frage geprüft worden, ob Halogenide mit nicht edelgasähnlichen Kationen ebenfalls starke refraktometrische Effekte aufweisen. Denn es wurde auf Grund zahlreicher Eigenschaften dieser Stoffe, wie Lichtabsorption, Gitterabstand, Gitterenergie usw. geschlossen, dass in ihnen die Ionen stärker deformiert sind als in analogen Salzen mit edelgasähnlichen Kationen und dass sie weitergehend als diese von der idealen Ionenbindung abweichen und sich mehr der nichtpolaren Bindungsart nähern. Die Frage musste damals verneint werden und kürzlich haben Wulff mit Schaller (XXVII) und King (XXVIII) gefunden, dass zwar das refraktometrische Verhalten von kristallisierten $AgCl$ und $AgBr$ mit den Gesetzmässigkeiten von Fajans und Joos und mit

der eben erwähnten elektrostatischen Auffassung nicht im Widerspruch steht, dass sich aber damit das Verhalten von *TlCl* und *TlBr*, sowie von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ nicht vereinen lässt, sondern dass hier wohl ein Mitwirken von homöopolaren Kräften anzunehmen sei.

Diese Schlüsse können hier unter Heranziehung einer erweiterten Zahl einheitlicher Stoffe aller Aggregatzustände gestützt und präzisiert werden.

Zunächst sei aber, des nahen Zusammenhanges wegen, auf Grund des von R. Lühdemann[1]) untersuchten Konzentrationsganges der Refraktion von gelöstem $CdCl_2$, der sich als schwächer als der von $BaCl_2$ erwiesen hat, ganz kurz der besonders bündige, sich schon aus einer qualitativen Betrachtung ergebende Beweis geliefert, dass die Verminderung der Refraktion bei der Vereinigung eines Halogenions mit einem edelgasunähnlichen Kation nicht etwa grösser, sondern kleiner ist als im Falle eines edelgasähnlichen Kations gleicher elektrostatischer Feldwirkung. Im Falle von $CdCl_2$ findet bekanntlich eine Assoziation der Atomionen zu komplexen Ionen statt und der Assoziationsgrad ist hier jedenfalls höher als beim $BaCl_2$, dessen osmotische Koeffizienten grösser sind. Ferner muss ein Cl^- bei der Assoziation näher an ein Cd^{2+} als an ein Ba^{2+} herankommen. Denn im Gitter gelten z. B. für die Fluoride in Å folgende Abstände vom F^-: Ca^{2+} 2·36, Sr^{2+} 2·50, Ba^{2+} 2·68, Cd^{2+} 2·34. Auf Grund einer rein elektrostatischen Beeinflussung der Refraktion des Cl^- müsste die Stärke des Konzentrationsganges[2]) beim $CdCl_2$ sowohl wegen des grösseren Assoziationsgrades als auch infolge des kleineren Ionenabstandes stärker sein als beim $BaCl_2$. Der gegenteilige Befund von Lühdemann zeigt somit, dass die bei der Assoziation von $CdCl_2$ wirkenden Kräfte nicht rein elektrostatisch sein können, sondern dass hier, wofür ja das gesamte Verhalten solcher Komplexe spricht, homöopolare Kräfte — auf Grund der Auffassung von F. London und W. Heitler[3]) die wellenmechanische Resonanz —, einen wichtigen Anteil haben müssen.

Bei dieser Überlegung liess sich ganz die Schwierigkeit umgehen, welche sonst die Unsicherheit (vgl. Abschn. IV, 7, c, δ) der Refraktionswerte edelgasunähnlicher gasförmiger Ionen bereitet, weil ja bei Betrachtung des Konzentrationsganges der Refraktion die Einzelwerte der Ionen unwichtig sind. Für den folgenden Vergleich verschiedener einheitlicher Stoffe sei das in Mitt. VII bei Mercurihalogeniden benutzte Verfahren etwas abgeändert und es seien folgende Differenzwerte verglichen.

Bei den Stoffen, welche den im Kapitel II erwähnten Gesetzmässigkeiten entsprechen, wird mit steigender Ordnungszahl und Deformierbarkeit des Halogens die Abweichung von der Additivität negativer. So gilt für die *Cs*-Salze (*D*-Linie[4])):

[1]) R. Lühdemann, Diss., München 1933. [2]) Vgl. dazu S. 106, Fussnote 1, insbesondere XXI. [3]) Vgl. z. B. F. London, Naturw. 17, 516. 1929. [4]) Wegen der

$$\Delta R_{Cl} = R_{CsCl} - (R_{Cs^+} + R_{Cl^-}) = 15{\cdot}20 - (6{\cdot}53 + 9{\cdot}07) = -0{\cdot}40,$$
$$\Delta R_{Br} = R_{CsBr} - (R_{Cs^+} + R_{Br^-}) = 18{\cdot}46 - (6{\cdot}53 + 12{\cdot}66) = -0{\cdot}73,$$
$$\Delta R_{J} = R_{CsJ} - (R_{Cs^+} + R_{J^-}) = 24{\cdot}27 - (6{\cdot}53 + 19{\cdot}21) = -1{\cdot}47.$$

Tabelle 12.

Molrefraktion einiger (kristallisierter und flüssiger Halogenide[1]).

λ in mμ	*CuCl*	*CuBr*	*CuJ*	*AgCl*	*AgBr*	*AgJ*	*TlCl*	*TlBr*	$PbCl_2$	$PbBr_2$
589	11·76	14·92	20·10	13·50	16·77	23·77	19·85	23·7	26·5	34·4
∞	$11{\cdot}_0$	$14{\cdot}_0$	$18{\cdot}8_2$	12·9	16·1	$22{\cdot}3_4$	18·8	22·3	25·1	—

λ in mμ	BCl_3 fl.	BBr_3 fl.	PCl_3 fl.	PBr_3 fl.	$SiCl_4$ fl.	$SiBr_4$ fl.
589	20·97	29·95	26·28	36·48	28·64	40·78
∞	20·2	28·8	25·6	34·9	27·93	39·4

In den in Tabelle 13 angegebenen Differenzen dieser Abweichungen von der Additivität (z. B. $\Delta R_{Br} - \Delta R_{Cl} = -0{\cdot}33$)[2]) hebt sich, wie ersichtlich, die Refraktion des Kations heraus und man kann somit durch Vergleich dieser Differenzen, welche für typisch polar gebaute Stoffe mit edelgasähnlichen Ionen stets negativ[3]) sind, prüfen,

---

Refraktion von *CsCl* und *CsBr* vgl. Wulff und Schaller (XXVII) (für $\lambda = \infty$ betragen die Werte 14·8 und 17·8), wegen *CsJ* siehe Spangenberg, loc. cit.

[1]) Die Werte der *Cu*-Salze für die *D*-Linie stammen von M. Haase (Z. Krist. 68, 83. 1928), die bei $\lambda = \infty$ sind aus seinen Dispersionsmessungen vom Verfasser graphisch mit Hilfe des von P. Wulff (XXV) angegebenen „reziproken Verfahrens" der Auftragung von $\frac{1}{R}$ gegen ν^2 gewonnen. Die Werte der *Tl*-, *Pb*- und *Ag*-Salze mit Ausnahme von *AgJ* entstammen den Mitt. XXVII und XXVIII von Wulff (R_∞ von $PbCl_2$ einer Privatmitteilung). — Die Werte von *AgJ* (Jodyrit) sind vom Verfasser auf Grund der Dispersionsmessungen von H. E. Merwin (I. Cr. T. 7, 21. 1930) berechnet. Der Doppelbrechung ist Rechnung getragen. Für das Molvolumen ist der sich röntgenometrisch ergebende Wert 41·91 cm³ (P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht, S. 112) eingesetzt. — Die Werte der *B*- und *P*-Halogenide und des $SiBr_4$ sind vom Verfasser aus den Daten in Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 966, berechnet, diejenigen von $SiCl_4$ stammen aus unveröffentlichten Messungen von P. Hölemann. Bei $PbBr_3$ ist als Absolutwert für die *D*-Linie der von F. Zecchini (1892) genommen, die Extrapolation auf $\lambda = \infty$ erfolgte auf Grund der älteren Dispersionsmessungen von J. H. Gladstone und Dale (1863). Die Werte $\lambda = \infty$ sind in vielen Fällen wenig genau. [2]) Vgl. unter *CsX* den Wert *Br—Cl* für 589 mμ. [3]) Betreffend die Aluminiumhalogenide vgl. weiter unten.

Tabelle 13.

Differenzen der Abweichungen ΔR der Refraktion von der Additivität bei Halogeniden[1]).

λ in mμ		HX g.	LiX f.	KX f.	CsX f.	CuX f.	AgX f.	TlX f.
589	$Br-Cl$	−1·12	−0·62	−0·51	−0·33	−0·43	−0·32	+0·3
589	$J-Br$	−1·95	−1·13	−0·66	−0·74	−1·37	+0·45	—
∞	$Br-Cl$	−1·04	−0·72	−0·58	−0·4	−0·4	−0·2	+0·1
∞	$J-Br$	−1·65	—	−0.58	—	−1·2	+0·2	—
d in Å im Bromid		1·41	2·74	3·29	3·71	2·46	2·88	3·62

λ in mμ		$^1/_2\,SnX_2$ d.	$^1/_2\,HgX_2$ d.	$^1/_2\,PbX_2$ f.	$^1/_3\,BX_3$ fl.	$^1/_6\,Al_2X_6$ d.	$^1/_3\,PX_3$ fl.	$^1/_4\,SiX_4$ fl.	$^1/_4\,SnX_4$ d.
589	$Br-Cl$	+0·30	−0·03	+0·36	−0·60	−0·45	−0·19	−0·55	−0·03
589	$J-Br$	—	+0·36	—	—	+0·13	—	—	+0·50
∞	$Br-Cl$	0·00	−0·21	—	−0·5	−0·45	−0·3	−0·5	−0·12
∞	$J-Br$	+0·70	+0·16	—	—	+0·29	—	—	−0·39

inwieweit die besprochenen Gesetzmässigkeiten auch für nichtedelgasähnliche Ionen erfüllt sind.

Wie aus Tabelle 13 zu ersehen ist, werden für Alkaliionen, das Proton inbegriffen, sowohl die betreffenden Differenzen $Br-Cl$, als auch $J-Br$ mit fallendem Ionenabstand, also mit steigender Feldwirkung des Kations eindeutig negativer. Dass der Wert für $J-Br$ beim *Cs* herausfällt, ist darauf zurückzuführen, dass im *CsCl*-Gitter die refraktometrischen Effekte stärker sind als im Steinsalzgitter (vgl. Kapitel II).

---

[1]) Die angegebenen Werte z. B. für $Br-Cl$ von $^1/_2HgX_2$ bedeuten:

$$(^1/_2\,R_{HgBr_2} - R_{Br^-}) - (^1/_2\,R_{HgCl_2} - R_{Cl^-}).$$

Die Werte sind, soweit nicht in Tabelle 12 (für die *Cs*-Salze im Text) angegeben, in den betreffenden Mitteilungen 2 bis 7 zu finden, und zwar für Br^-, Cl^-, HX, KX in Mitt. 3, Tabelle 6—8. Im Falle der *Li*-Salze sind für die *D*-Linie folgende Werte von K. Spangenberg (Z. Krist. **57**, 494. 1923), für $\lambda = \infty$ (eingeklammert) die von M. Born und W. Heisenberg (Z. Physik **23**, 388. 1924) extrapolierten benutzt worden: *LiCl* 7·59 (7·40), *LiBr* 10·56 (10·08), *LiJ* 15·98. Die Gitterabstände *d* sind dem Strukturbericht von P. P. Ewald und C. Hermann entnommen. Bezüglich *HBr* vgl. A. Kratzer, Z. Physik **3**, 305. 1930.

Beim Vergleich der Halogenide der drei einwertigen Schwermetalle unter sich kann man ebenfalls feststellen, dass die Differenzwerte mit fallendem Gitterabstand und abnehmender Polarisierbarkeit des Kations (vgl. die Absolutwerte der Refraktion in Tabelle 12) negativer werden, wenn auch der Vergleich hier nicht ohne weiteres berechtigt ist, da die Cuprosalze im Zinkblendegitter (Koordinationszahl 4), die Thallosalze im $CsCl$-Gitter (K.Z. 8), $AgCl$ und $AgBr$ im $NaCl$-Gitter (K.Z. 6) und das AgJ (Jodyrit) im Wurtzitgitter (K.Z. 4) kristallisieren.

Vergleicht man nun die Halogenide mit Kationen von verschiedenem Bau, so findet man, dass die betrachteten Differenzwerte, welche man ja als ein Mass für die Abweichung von der Additivität ansehen kann, bei gleichem Ionenabstand für edelgasunähnliche Kationen durchweg positiver sind als für edelgasähnliche. So stehen $AgCl$ und $AgBr$ in bezug auf den Gitterabstand am nächsten den Na-Salzen, während der Differenzwert $Br-Cl$ für die Silbersalze ($-0·2$ für $\lambda=\infty$) positiver ist als für die K-Salze ($-0·58$) und selbst für die Rb-Salze, für welche er sich zu $-0·4$ ergibt[1]). Dies könnte daher rühren, dass einerseits bei gleichem Gitterabstand die Refraktion der Schwermetallhalogenide grösser ist als die der Alkalihalogenide[1]), andererseits die Effekte mit steigender Deformierbarkeit des Kations positiver werden (vgl. Kapitel II). Doch muss die Tatsache[2]), dass im Falle von nichtedelgasähnlichen Kationen in mehreren Fällen sogar positive Differenzwerte[3]) auftreten (vgl. z. B. $J-Br$ bei AgX) vom Standpunkt der bisher gut bewährten einfachen elektrostatischen Auffassung als anormal angesehen werden.

Der Umstand, dass bei den Silbersalzen ein positiver Wert in Tabelle 13 nur für $J-Br$ auftritt, berechtigt zu der Frage, ob hier nicht ein Einfluss des Wurtzitgitters des AgJ vorliegt, in welchem Grimm und Sommerfeld[4]) die tetraedrische, unpolare Bindungsart angenommen haben. Doch findet sich ein positiver Wert auch in den

---

[1]) Nach den Daten in XXVII, Tabelle 8, beträgt die Refraktion für $\lambda=\infty$ von $RbCl$ 12·1, von $RbBr$ 15·1. Die Absolutwerte der Refraktion von $AgCl$ und $AgBr$ liegen somit am nächsten denen von $RbCl$ und $RbBr$. [2]) Am Beispiel der Tl-Salze ist sie von Wulff und Schaller (XXVII) hervorgehoben worden. [3]) Im Falle edelgasähnlicher Kationen findet man einen positiven Differenzwert nur für $J-Br$ bei den dampfförmigen Aluminiumhalogeniden, wo die Verhältnisse möglicherweise durch die Assoziation zu Doppelmolekülen kompliziert werden. [4]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, Z. Physik **36**, 36. 1926.

mit den *Cs*-Salzen vergleichbaren *Tl*-Halogeniden, während bei den *Cu*-Halogeniden, trotz ihres ebenfalls tetraedrischen Zinkblendegitters, ausgesprochen negative Differenzwerte auftreten.

So spricht, in Übereinstimmung mit der Betrachtung[1]) vieler anderer Eigenschaften dieser Stoffe, auch ihr refraktometrisches Verhalten dafür, dass man es hier mit ausgesprochenen Übergangstypen zwischen der idealen Ionenbindung und der unpolaren Bindung zu tun hat. Gerade die wellenmechanische Theorie der homöopolaren Bindung lässt ja die Existenz solcher Übergangstypen verständlich erscheinen, da in der Gesamtbindungsenergie der Anteil der Resonanzenergie neben dem der elektrostatischen COULOMBschen und Polarisationsenergie in verschiedenen Verbindungen ein sehr verschiedener sein kann[2]). Die bei der Vereinigung von Ionen als Deformation der Elektronenhüllen bezeichnete Änderung der Elektronensysteme und die dadurch bedingten Änderungen der optischen Eigenschaften können somit einen verschiedenen Ursprung haben.

Erstens kann es sich um eine Änderung der Übergangsenergie $h\nu$ von Elektronen der durch die Feldwirkung ihrer Nachbarn mehr oder minder stark polarisierten Ionen handeln. Dieser Gesichtspunkt ist zuerst im Falle der Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit des Silberbromids durch adsorbierte Ionen angewandt worden[3]) und von HERZFELD und WOLF[4]), auf Grund des durch die Dispersionstheorie gegebenen Zusammenhanges zwischen Absorption und Refraktion, zur quantitativen Deutung der in der I. Mitt. festgestellten Gesetzmässigkeiten der elektrostatischen Beeinflussung der Ionenrefraktion in Alkalihalogeniden herangezogen worden.

Zweitens kann durch benachbarte Partikeln die Übergangswahrscheinlichkeit (in der klassischen Dispersionstheorie die Zahl der Elektronen) geändert werden, worauf und auf den möglichen Zusammenhang mit dem beim Caesiumchloridtypus festgestellten Einfluss der Koordinationszahl auf die Refraktion kürzlich WULFF[5]) hingewiesen hat.

---

[1]) Vgl. insbesondere Mitt. VII und Z. Krist. **66**, 321. 1928; ferner H. G. GRIMM, Naturw. **17**, 535, 557. 1929. [2]) Vgl. dazu L. PAULING, J. Am. chem. Soc. **54**, 988. 1933. [3]) Vgl. K. FAJANS, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Ch. **105**, 273. 1923, sowie die Überschlagsrechnung dazu von K. F. HERZFELD, S. 329. [4]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik **78**, 35, 195. 1925. [5]) Vgl. dazu P. WULFF (XXXVIII), in Vorbereitung, wird in der Z. physikal. Ch. erscheinen.

Drittens können, insbesondere durch Mitwirkung von homöopolaren Kräften, neue Absorptionsbanden entstehen[1]), was sich besonders bei Verbindungen von nichtedelgasähnlichen Kationen oft durch Absorption im Sichtbaren[2]) bemerkbar macht, deren Wellenlänge mit steigender Deformierbarkeit des Anions zunimmt.

Die Überlagerung solcher neuer Absorptionsbanden kann zur Erhöhung der Refraktion führen, wodurch die bei den Halogeniden der nichtedelgasähnlichen Kationen festgestellten positiven Differenzwerte der Tabelle 13 ihre Erklärung finden können. Dafür ist natürlich ein näheres Eingehen auf die Zusammenhänge zwischen Refraktion, Dispersion und Absorption unentbehrlich[3]).

Interesse in dieser Hinsicht bieten u. a. auch CCl_4 oder die Halogenwasserstoffe, deren Refraktionswerte der elektrostatischen Auffassung keine Schwierigkeiten bereiten (vgl. S. 145), obwohl an deren Bindung die homöopolaren Kräfte wohl sicher einen Anteil haben[4]). Auch auf Grund der Art deren adiabatischen Dissoziation werden ja die Halogenwasserstoffe zu Atommolekülen gerechnet[5]).

VII. Zusammenfassung.

1. Gelegentlich der Schilderung der Ziele, welche die in den folgenden Mitteilungen 2 bis 7 beschriebenen, im Jahre 1925 in Angriff genommenen Messungen der Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen verfolgen, bietet das II. Kap. einige Einblicke auch in die Fragestellungen bei den entsprechenden Untersuchungen des hiesigen Instituts an einheitlichen flüssigen und insbesondere kristallisierten Stoffen, sowie an Mischungen von neutralen Molekülen und an Lösungen von Elektrolyten.

2. Im III. Kap. wird die allmähliche Entwicklung der Versuchsanordnung kurz geschildert, die Fig. 1 enthält die Abbildung der jetzigen Ausgestaltung des Unterbaues, auf dem das äusserst erschütterungsempfindliche Interferometer aufgestellt ist. Das in der 4. Mitt. von Bredig und Koch angegebene Prinzip dieser Aufstellung besteht in der Verwendung eines sehr schweren Betonblocks, der auf einer Schicht von Sägemehl aufliegt, und hat sich im Laufe der Jahre vorzüglich bewährt.

---

[1]) Vgl. dazu die zahlreichen Arbeiten der Schule von R. Pohl: z. B. H. Fesefeldt, Z. Physik **64**, 741. 1930; ferner H. Fromherz, Z. Elektrochem. **37**, 553. 1931. [2]) Vgl. Naturw. **11**, 165. 1923. [3]) Vgl. S. 150, Fussnote 5. [4]) Vgl. z. B. Pauling, loc. cit. [5]) J. Franck und H. Kuhn, Z. Physik, **43**, 169. 1927.

3. Im IV. Kap. wird die für die Diskussion der Abweichungen der Molrefraktion von der Additivität wichtige Frage nach den Refraktionswerten von freien gasförmigen Ionen näher behandelt. Es wird darauf hingewiesen, dass es bei Ableitung solcher Werte durch Zerlegung der an Verbindungen oder deren Lösungen gemessenen Refraktionen unerlässlich ist, die Beeinflussung zu beachten, welche die Refraktion von Ionen und Molekülen durch die Kraftfelder benachbarter Teilchen erfährt.

4. Die unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes von FAJANS und JOOS (1924) abgeleiteten Werte, einerseits der Refraktion von gasförmigen edelgasähnlichen Ionen, andererseits der scheinbaren Refraktion der in Wasser gelösten Ionen, werden auf Grund der neuen Messungen an Lösungen einer Revision unterzogen. Unter Beibehaltung der damals befolgten Prinzipien [vgl. Abschn. IV, 1, insbesondere Formel (1) und (2)] werden die Ergebnisse verschärft durch Einführung genauerer Aussagen [IV, 2, Formel (4) und (6)] über die zu erwartende Abstufung der Refraktionen für $\lambda = \infty$ von gasförmigen Ionen und Atomen analoger Struktur.

5. Die Aufteilung der scheinbaren Molrefraktionen in verdünnten Lösungen auf Kation und Anion erfährt dabei praktisch keine Änderung. Während früher für die Molrefraktion R_D des in Wasser gelösten Na^+ der Wert $0{\cdot}20 \pm 0{\cdot}15$ cm³ abgeleitet wurde, werden jetzt dafür als Grenzwerte 0·20 und 0·35 cm³ (IV, 3 und 4) angegeben, und als wahrscheinlichster Wert erscheint $0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}05$ cm³ (IV, 6). Auch für die Grösse der Unterschiede zwischen gasförmigen und gelösten Ionen ergeben sich (IV, 5) keine wesentlichen Änderungen. Als Beispiel der Verschärfung mancher Werte sei angegeben, dass unter der Annahme $R_D = 0{\cdot}200$ cm³ für das gelöste Na^+, sich für das gasförmige O^{2-} statt dem früheren Wert $R_D \sim 7$, jetzt $R_D = 6{\cdot}95$ cm³ ergibt.

6. Die unter 5. angeführten Zahlenwerte dürfen nicht als endgültig angesehen werden. Sie können gewisse Änderungen erfahren durch Revision der Refraktion der schweren Edelgase, durch Übertragung der Betrachtungen, welche wegen der Unvollständigkeit der Dispersionsmessungen einstweilen für die D-Linie durchgeführt wurden, auf die Werte für $\lambda = \infty$, durch eine sicherere Beurteilung der Lösungseffekte usw. (vgl. IV, 6). Doch werden dadurch die jetzt recht engen Fehlergrenzen des angewandten Verfahrens wohl keine Erweiterung erfahren.

7. Eine zwecks Prüfung der unter 5. angegebenen Ergebnisse durchgeführte kritische Durchsicht (IV, 7) der auf verschiedenen Wegen von anderen Autoren abgeleiteten Ionenrefraktionen führt zu folgendem Ergebnis. Bei den gasförmigen Ionen vom Heliumtypus (Li^+, Be^{2+} usw.) sind die theoretisch, insbesondere aus dem STARK-Effekt zweiter Ordnung gewonnenen Werte von L. PAULING (1927) und H. R. HASSÉ (1930) zuverlässiger als die von FAJANS und JOOS angegebenen (vgl. IV, 7, c). Die zwischen den Ergebnissen für Na^+, K^+ und Cl^- von FAJANS und JOOS einerseits, von PAULING andererseits bestehende Übereinstimmung, die im Falle der Refraktion des gasförmigen Na^+ sehr gut, bei K^+ und Cl^- angenähert ist, kann als eine wertvolle Stütze der beiderseitigen Überlegungen angesehen werden (IV, 7, c, δ). Die für andere Ionen in der Literatur zu findenden Werte erscheinen jedoch nicht als zuverlässig genug, um zur Prüfung der hier gewonnenen Ergebnisse herangezogen werden zu können.

8. Im V. Kap. wird eine Exponentialbeziehung [vgl. Formel (4) und (5)] aufgestellt zwischen der bei Anlagerung ($\mathrm{I} + H^+ = \mathrm{II}$) eines Protons an ein Halogenion stattfindenden relativen Änderung $Q^{\mathrm{I}} = \frac{\Delta R}{R^{\mathrm{I}}}$ der Refraktion und dem Absolutwert R^{I} selbst. Danach wächst Q^{I} mit wachsendem R^{I} vom Wert Null für $R^{\mathrm{I}} = 0$ bis zu einem Grenzwert (0·28), der praktisch bereits beim J^- ($R^{\mathrm{I}} = 19\ \mathrm{cm}^3$) erreicht ist. Es wird gezeigt (V, 4), wie man mit Hilfe der Beziehung bei unbekanntem R^{I} dieses aus bekanntem R^{II} berechnen kann.

9. Die Anwendung der neuen Beziehung auf die Protonenanlagerung an andere einfach geladene Anionen (V, 5) führt in allen Fällen, z. B. für die so abgeleiteten Werte der Refraktion der gasförmigen Ionen SH^-, OH^-, zu plausiblen Resultaten. Die Erwartung, dass der Quotient Q^{I} für die Anlagerung des Protons an ein doppelt geladenes Anion grösser ist als im Falle eines einfach geladenen, findet sich (V, 6) bestätigt, hingegen konnte im Falle eines neutralen Moleküls in den der Prüfung zugänglichen Fällen von NH_3 und OH_2, für welche R^{I} klein ist, keine die Fehlergrenzen überschreitende Erniedrigung von Q^{I} festgestellt werden.

10. Im VI. Kap. werden die in den folgenden Mitteilungen für dampfförmige Halogenide gewonnenen Ergebnisse nebst dem refraktometrischen Verhalten anderer gasförmiger, flüssiger und fester Halogenide im Hinblick auf den chemischen Bindungscharakter diskutiert. Das im Vergleich mit den Halogeniden, welche sich von edelgasähn-

lichen Kationen ableiten, in bezug auf zahlreiche Eigenschaften abweichende Verhalten der Halogenide mit edelgasunähnlichen Ionen (Schwermetallhalogenide) lässt sich auch bei der Refraktion feststellen. Als einfachste Deutung ergibt sich, in Übereinstimmung mit früheren Schlussfolgerungen, dass letztere Verbindungen als Übergangstypen zwischen der idealen Ionenbindung und der unpolaren Bindung anzusehen sind. An der Gesamtenergie der Bindung eines nichtedelgasähnlichen Ions mit einem Halogenion dürfte neben den elektrostatischen Beträgen der COULOMBschen und der Polarisationsenergie auch die wellenmechanische Resonanzenergie einen erheblichen Anteil haben. Sonach besteht die dabei stattfindende Deformation der Elektronenhüllen nicht allein in einer Polarisation der Ionen.

Zu der Durchführung der in den folgenden Mitteilungen 2 bis 7 beschriebenen Untersuchungen haben durch Überlassung von Apparaten, Gewährung von Mitteln oder Erteilung von Forschungsstipendien an die beteiligten Herren sehr wesentlich beigetragen:

Herr Geh.-Rat Prof. Dr. A. SOMMERFELD, das Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts, die Münchener Universitätsgesellschaft, die Gesellschaft für LINDES Eismaschinen, die Einhundertjahr-Stiftung der Universität München, die HEINRICH VON BRUNCK-Stiftung an der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Ihnen allen sei hier herzlicher Dank zum Ausdruck gebracht.

Ferner möchte ich bestens danken Herrn Dr. P. HÖLEMANN für die sorgfältige Hilfe bei der Vorbereitung der folgenden Arbeiten zum Druck, ihm und Herrn Dr. G. DAMKÖHLER für gemeinsame Diskussion mancher der im obigen berührten theoretischen Fragen.

Nachtrag bei der Korrektur. Eben werde ich auf die Arbeit von J. E. MAYER und M. GOEPPERT MAYER (Physic. Rev. **43**, 605. 1933) aufmerksam, in der die auf S. 130 erwähnte, von BORN und HEISENBERG angegebene Methode der Berechnung der Polarisierbarkeiten der Ionen neu durchgeführt wird. Die erhaltenen Resultate stimmen, mit Ausnahme von K^+ und Cs^+, überraschend gut mit den Werten der Tabelle 3, S. 118 überein, welche hier für $\lambda = \infty$ eingeklammert angegeben sind: Na^+ 0·43 (0·47), Mg^{2+} 0·25 (0·26), Al^{3+} 0·13 (0·17), K^+ 2·03 (2·24), Ca^{2+} 1·37 (1·40), Rb^+ 3·8 (?) (3·76), Sr^{2+} 2·54 (2·57), Cs^+ 5·96 (6·45). Nähere Diskussion erfolgt bei anderer Gelegenheit.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Refraktion und Dispersion von Luft, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf im sichtbaren Gebiet.

2. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen[1].

Von

J. Wüst und H. Reindel.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 33.)

Es wird die Aufstellung eines Interferometers nach ZEHNDER beschrieben, die es gestattet, Brechungsindices von Gasen und Dämpfen auch bei höherer Temperatur zu bestimmen. Zur Prüfung der Methode werden Messungen an Luft, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf ausgeführt. Wegen der Ergebnisse[2]) vergleiche die Zusammenfassung.

Zeichenerklärung für die Mitteilungen 2 bis 7.

λ = Wellenlänge.
n = Brechungsindex des Gases oder Dampfes.
n_0 = „ bezogen auf 0° C und 760 mm.
n^* = „ „ „ 1 Mol in 22·415 Litern.
p = Druck des Gases.
v = Volumen des Messrohres.
G = Einwaage in Gramm.
L = Länge des Messrohres.
M = Molgewicht.
N = Zahl der Interferenzstreifen.
R = LORENTZ-LORENZsche Molrefraktion.

Die Angaben der Fehlergrenze beziehen sich, wenn nicht anderes angegeben ist, auf die mittlere Abweichung vom Mittel.

Die im sichtbaren Gebiet zwischen etwa 480 bis 680 mμ gemessene Dispersion wird, wenn nicht anderes angegeben ist, mit Hilfe von eingliedrigen Formeln von der Form

$$n^* - 1 = \frac{C \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

dargestellt, die Konstanten C und λ_0 sind in Tabellen angegeben.

---

[1]) Zugleich XXXI. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen“ von K. FAJANS und Mitarbeitern. Wegen Literaturangaben vgl. die 1. Mitt. von K. FAJANS, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934. [2]) Nähere experimentelle Angaben befinden sich in der in Maschinenschrift vorliegenden Dissertation von H. REINDEL (München 1927).

A. Apparatur und Messmethodik.

1. Apparatur.

Gasrefraktometrische Untersuchungen bei höheren Temperaturen sind in grösserem Umfang bisher nur von C. CUTHBERTSON und seinen Mitarbeitern[1]) ausgeführt worden[2]). Die von diesen Autoren gesammelten Erfahrungen waren für die folgenden Untersuchungen von grossem Wert, da sie über eine Anzahl von Schwierigkeiten und Fehlerquellen Aufschluss gaben, so dass die Möglichkeit bestand, manchen derselben gleich von Anfang an in wirksamer Weise zu begegnen. CUTHBERTSON benutzte für seine Messungen ein JAMINsches Interferometer. Die beiden aus Quarz gefertigten Rohre lagen eng nebeneinander im gleichen elektrischen Ofen, der im Verlauf der Messung allmählich erhitzt wurde. Bei anderen Versuchen bestand der Ofen aus zwei längs der Rohre verschiebbaren Hälften, die auseinandergezogen und erhitzt wurden, während der dann freiliegende mittlere Teil der Rohre gekühlt werden konnte, so dass hier die Substanz sich kondensierte. Nach Abstellung der Kühlung und Überschieben der beiden heissen Ofenhälften wurde dann die Substanz verdampft. Diese Methode erlaubte ein bedeutend rascheres Arbeiten als die erste und war dadurch weniger ermüdend, was letzten Endes der Genauigkeit der Messungen zugute kommen musste.

Gegen die geschilderten Methoden schienen einige Bedenken berechtigt: Bei der Erhitzung des Ofens ändert sich die Länge sowohl der Rohre wie der Interferometerschiene, auf der die Spiegel und die Halter für die Rohre aufgestellt sind. Auch der Abstand der Rohre dürfte kaum ganz unverändert bleiben. Das Verschieben der Ofenhälften ist schwerlich ohne irgendwelche Erschütterungen zu bewerkstelligen. Ausserdem wird eine geringe Änderung der Stellung des Ofens den Einfluss der Strahlung des Ofens auf die verschiedenen Apparateteile und dadurch auch den Gang des Nullpunktes der Interferometerstreifen verändern. Da die Stellung des Ofens nicht ge-

---

[1]) C. CUTHBERTSON, Phil. Trans. (A) **204**, 323. 1905. C. CUTHBERTSON und E. P. METCALFE, Phil. Trans. (A) **207**, 135. 1908. C. und M. CUTHBERTSON, Phil. Trans. (A) **213**, 1. 1913. C. CUTHBERTSON und E. P. METCALFE, Pr. Roy. Soc. **80**, 411. 1908. Vgl. auch J. C. MACLENNAN, Pr. Roy. Soc. **100**, 191. 1921. [2]) In letzter Zeit hat H. LOWERY eine Reihe von Arbeiten über Refraktion und Dispersion von Dämpfen, besonders organischer Stoffe, bei Temperaturen bis etwa 100° veröffentlicht. Vgl. die Zitate in der folgenden 6. Mitt. von HÖLEMANN und GOLDSCHMIDT sowie die Arbeit von H. LOWERY, Pr. Roy. Soc. (A) **133**, 188. 1931.

nügend reproduzierbar ist, lässt sich diese Fehlerquelle nicht durch Leerversuche eliminieren[1]).

Es wurde daher Apparatur und Methodik so abgeändert, dass in mehrfacher Hinsicht eine Verbesserung gewährleistet schien. Vor allem wurde ein ZEHNDERsches Interferometer[2]) verwendet, weil dieses die beiden Strahlen in so grosser gegenseitiger Entfernung zu führen gestattet, dass der Vergleichsstrahl mit Sicherheit von allen Einflüssen der hohen Temperatur bewahrt bleibt, die im Substanzrohr herrschen muss. Eine zweite Verbesserung bestand darin, dass die beiden Rohre im Verlauf des Versuches unverändert auf konstanter Temperatur gehalten wurden, und zwar das Vergleichsrohr auf der mit Hilfe eines Thermoregulators konstant gehaltenen Zimmertemperatur, das Messrohr auf der zur Verdampfung des Stoffes hinreichenden Versuchstemperatur.

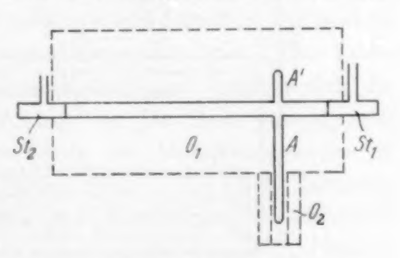


Fig. 1. Messrohr. O_1 und O_2 = Öfen. St_1 und St_2 = Ansatzstutzen. A und A' = Ansätze am Quarzrohr.

a) Messrohr: Die Verdampfung und Kondensation der Substanz im Messrohr wurde dabei dadurch ermöglicht, dass an das Messrohr rechtwinklig ein seitliches, etwa 30 cm langes Quarzröhrchen A (Fig. 1) angeschmolzen war, das mit seinem unteren geschlossenen Ende etwa 10 cm weit aus dem Hauptofen O_1, in dem das Messrohr lag, herausragte, so dass sich hier die ganze Substanz kondensierte. Es brauchte daher im Verlauf eines Versuches nur dieses herausragende Ende mit einem eigenen kleinen elektrischen Ofen O_2 auf die nötige Temperatur erhitzt zu werden, um die ganze Substanz zu verdampfen; in dem vor dem Versuch bei kondensierter Substanz gasfrei gepumpten Rohr konnte sie sich dann frei und gleichmässig verteilen. Das Überschieben des kleinen Ofens liess

[1]) In den Messungen von CUTHBERTSON am Wasserdampf bei etwa 100° hat sich diese vermutete Fehlerquelle jedenfalls nicht ausgewirkt, wie sich aus der guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HÖLEMANN und GOLDSCHMIDT ergibt (vgl. 6. Mitt., S. 204). Bei höheren Temperaturen ist in den folgenden Arbeiten keine der von CUTHBERTSON untersuchten Substanzen gemessen worden.

[2]) L. ZEHNDER, Z. Instr. **11**, 275. 1891. Das dem Münchener Institut für theoretische Physik gehörende Instrument wurde samt einem Kathetometer von Herrn Geh.-Rat A. SOMMERFELD in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

sich ohne jede Erschütterung bewerkstelligen. Diese Anordnung bot erhöhte Sicherheit dafür, dass die beobachtete Streifenwanderung im wesentlichen durch die verdampfende Substanz verursacht war und nicht durch irgendwelche Längenänderungen oder Erschütterungen der Apparate (vgl. dazu Mitt. 1, Kap. III).

Eine dritte Fehlerquelle bestand bei den früheren Messanordnungen darin, dass an den Enden der geheizten Rohre, infolge des Temperatursprunges zwischen dem Ofen und den Interferometer-

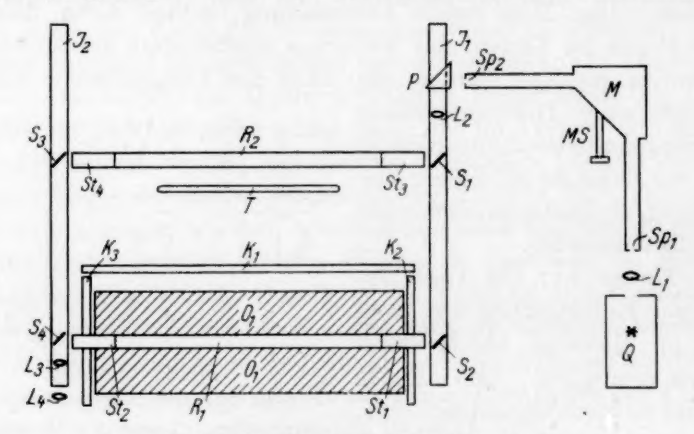


Fig. 2. Anordnung des Interferometers.
Q = Lichtquelle. L_1 bis L_4 = Linsen. M = Monochromator. MS = Mikrometerschraube. Sp_1 und Sp_2 = Spalte. J_1 und J_2 = Interferometerschienen. S_1 bis S_4 = Spiegel. R_1 und R_2 = Rohre. K_1 bis K_3 = Kühlermäntel. O_1 = Ofen. T = Thermoregulator. St_1 bis St_4 = Ansatzstutzen.

spiegeln, Dichteschwankungen und Strömungen der Luft auftraten, welche die Entstehung scharfer Interferenzstreifen erschwerten. Diese Störung wurde dadurch behoben, dass an die Enden beider Rohre gleich weite Ansatzstutzen (St_1 und St_2, Fig. 1) angeschmolzen wurden, die bis unmittelbar an die Interferometerspiegel reichten, an ihren Enden mit aufgekitteten planparallelen Plättchen verschlossen waren und durch ein seitliches Röhrchen evakuiert werden konnten. Natürlich waren auch die innen eingeschmolzenen Fenster planparallel[1]).

b) Messanordnung: Die gesamte Messanordnung ist in Fig. 2 in der Ansicht von oben wiedergegeben. Die Apparatur war in einem Kellerraum des Institutes auf einem massiven Betonblock von 3·5 m

[1]) Die Quarzrohre wurden von der Firma W. C. Heraeus in Hanau geliefert.

Länge, 1·2 m Breite und 2 m Höhe aufgestellt, der etwa 60 cm tief in den gewachsenen Boden ragte. Zur Isolierung gegen die Erschütterungen von seiten des Fussbodens im Zimmer war rund um diesen Block eine 20 cm breite Rinne gezogen, die mit lockerem feinkörnigem Sand ausgefüllt war. Vorübergehend war die Apparatur auf zwei schon vorhanden gewesenen, voneinander unabhängigen Betonblöcken aufgestellt, doch erwies sich das als unbrauchbar, da die Blöcke sich bei äusseren Störungen gegeneinander bewegten, was zu langdauernden Nullpunktsschwankungen des Interferometers führte. Es wurden daher nur wenige Messungen mit dieser Anordnung ausgeführt.

Als Lichtquelle Q diente für die Erzeugung monochromatischen Lichtes eine Quecksilber- oder Amalgamlampe von Heraeus, für weisses Licht eine selbstregulierende Kohlebogenlampe von Zeiss. Das Licht trat durch eine kleine Öffnung aus dem Kasten aus, in dem sich die Lichtquelle befand und der einen Abzug für die Gase besass, und wurde durch die Linse L_1 auf den Spalt des Monochromators M abgebildet. Der Monochromator der Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin, den wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken, mit einer konstanten Ablenkung von 90° besass eine solche Dispersion, dass bei der gewöhnlich benutzten Spaltöffnung von 0·05 mm, je nach dem Spektralbezirk, etwa 5 bis 10 Å ausgeblendet wurden. Die Drehung des Prismas geschah mittels einer Mikrometerschraube mit Trommelablesung. Mit Hilfe der zahlreichen Spektrallinien der Amalgamlampe wurde der Monochromator genau geeicht und die Eichung von Zeit zu Zeit im ganzen sichtbaren Spektralbereich nachkontrolliert.

Nach seinem Austritt aus dem Okularspalt wurde das Lichtbündel durch das auf der Interferometerschiene J_1 stehende, totalreflektierende Prisma P um 90° abgelenkt und dann von der Linse L_2 parallel gemacht. Ein Teil dieses Lichtes wurde von der als Spiegel wirkenden Glasplatte S_1 durch das evakuierte Vergleichsrohr R_2 zu dem auf der anderen Interferometerschiene J_2 stehenden Spiegel S_3 reflektiert, während der andere Teil, der durch S_1 hindurchging, vom Spiegel S_2 durch das Messrohr R_1 zur durchsichtigen Glasplatte S_4 geworfen wurde. Die Objektivlinse L_3 des Beobachtungsmikroskopes dient zur Vergrösserung der erzeugten reellen Interferenzstreifen, deren Stellung und Breite mit dem mikrometrisch verstellbaren Fadenkreuz des Ramsden-Okulars L_4 ausgemessen werden konnte. Zum Schutz gegen äussere Luftströmungen waren die Lichtwege ausserhalb der

Interferometerröhren in Holzröhren geführt. Die Eisenschienen J_1 und J_2 sind zur Erleichterung der Justierung mit drei Stellschrauben auf kleinen Eisenklötzen aufgesetzt (vgl. dazu die späteren Verbesserungen S. 195).

c) Heizung des Messrohres: Die Heizung des Messrohres R_1 erfolgte mit Hilfe des elektrischen Ofens O_1, der das ganze Rohr bis zur Hälfte der Ansatzstutzen St_1 und St_2 umfasste. Das eigentliche Heizrohr des Ofens war nach unseren Angaben von der Berliner Porzellanmanufaktur aus Marquardtscher Masse angefertigt und bestand aus zwei symmetrischen Hälften, deren jede einen Halbzylindermantel von 70 cm Länge, 1·3 cm Innen- und 4 cm Aussenradius bildete. Für das zur Kondensation dienende Ansatzröhrchen A (Fig. 1) waren entsprechende Aussparungen vorgesehen. Jedes der beiden Halbrohre war in der Längsrichtung viermal durchbohrt; in den Bohrungen steckten Porzellanstäbe, die Heizwindungen aus Chromnickelband trugen. Zur Wärmeisolation nach aussen waren die beiden Ofenhälften mit 5 cm dicken Halbrohren aus Diatomitstein umgeben. Die Erhitzung des im Ofen liegenden Messrohres erfolgte auf diese Weise gleichmässig im Querschnitt des Rohres, was an der Geradlinigkeit der Streifen an verschiedenen Stellen des beobachteten Bildes zu erkennen war. Zwischen den beiden Ofenenden bestand allerdings infolge nicht ganz zweckentsprechender Wicklung der Heizwindungen längs des Rohres meist ein geringes Temperaturgefälle, das im Verlauf eines Versuches konstant blieb und längs des Ofens gleichmässig war. Der durch diesen Temperaturabfall verursachte, durch die rege Diffusion in seinem Ausmass allerdings verminderte, stationäre Dichteabfall im Dampfe entlang der Längsachse des Messrohres konnte keinen Fehler bedingen, da es nur auf die Gesamtzahl der im Lichtweg befindlichen Moleküle ankommt, nicht auf ihre Verteilung entlang dieses Weges.

Um die Wärmestrahlung von den Interferometerschienen und vom Vergleichsrohr nach Möglichkeit abzuhalten, wurden die Kühler K_1, K_2 und K_3 aufgestellt, schmale Hohlkästen aus Kupferblech von entsprechender Höhe und Breite, die ständig von Leitungswasser durchströmt wurden. Zur Durchführung der Ansatzstutzen St_1 und St_2 des Messrohres waren K_2 und K_3 mit einem Schlitz versehen.

Die beiden Interferometerrohre (Fig. 1) waren aus klarem geschmolzenem Quarz von der Firma Heraeus gefertigt. Die Länge des bei den ersten Messungen verwendeten Messrohres betrug etwa

60 cm, der Innendurchmesser 2 cm, die Wandstärke 1 mm. Die Ansatzstutzen waren je 10 cm lang. Die Dicke der auf 5 Sekunden genau planparallel geschliffenen Verschlussplättchen wurde vor dem Einschmelzen gemessen. Die Länge der bei den Messungen verwendeten Gasschicht wurde in der Weise bestimmt, dass beim fertigen Rohr nach Abnahme der die Ansatzstutzen verschliessenden aufgekitteten Endplättchen mit einem Kathetometer unter Anwendung von Fühlhebeln der Abstand zwischen den Aussenflächen der beiden eingeschmolzenen Verschlussplättchen gemessen und davon die Summe ihrer Dicken abgezogen wurde. Das seitlich angeschmolzene Kondensationsröhrchen war etwa 30 cm lang und hatte etwa 6 mm lichte Weite. Ihm gegenüberstehend war ein zweites Röhrchen A' (Fig. 1) angeschmolzen, durch das jeweils die Substanz eingeführt und das nach erfolgter Evakuierung des Messrohres abgeschmolzen wurde.

Unmittelbar neben dem Vergleichsrohr hing ein empfindlicher Thermoregulator T (Fig. 2), der die Ein- und Ausschaltung von sechs Heizplatten betätigte, die etwa 1 m unter der Decke im Raum verteilt hingen. Zwei Ventilatoren bewegten die Luft des Messzimmers in vertikaler und horizontaler Richtung und bewirkten durch die intensive Durchmischung eine ziemlich einheitliche Raumtemperatur, die durch den Thermoregulator innerhalb 0·2° bis 0·3° konstant gehalten wurde.

2. Methodik der Refraktions- und Dispersionsmessung.

Bei der Messung der Refraktion von Gasen stand der seitliche Ansatz A des Quarzrohres mit einem Manometer und der Apparatur, die zur Reinigung bzw. Darstellung des Gases diente, durch eine Kapillare in Verbindung. Durch diese Kapillare liess man das Gas während der Messung langsam einströmen (siehe S. 166). Bei Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest waren, wurde das Rohr zunächst mit der Substanz beschickt (vgl. S. 173, bzw. die späteren Arbeiten), auf etwa 0·001 mm evakuiert und abgeschmolzen. Es wurde dann in den Ofen eingelegt und darin auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Die Substanz kondensierte sich dabei in dem herausragenden Ende des Kondensationsröhrchens A. Inzwischen wurden das Vergleichsrohr und die vier Ansatzstutzen gleichfalls auf etwa 0·001 mm evakuiert. Nunmehr wurden durch entsprechende Justierung des Spiegels S_4 scharfe Interferenzstreifen von geeigneter Breite eingestellt und der „Nullstreifen" mittels der an der Interferometerschiene J_2 angebrachten Feinverstellung in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht. Dieser „Nullstreifen" ist daran zu erkennen, dass er bei Veränderung der Wellenlänge mittels des Monochromators seine Lage nur sehr

wenig (vgl. S. 163) ändert. Das Fadenkreuz wurde so eingestellt, dass es für $\lambda = 546{\cdot}1\ m\mu$ mit dem einen Rand dieses schwarzen Streifens zusammenfiel. Die Einstellung auf den Rand statt auf die Mitte des schwarzen Streifens wurde wegen der besseren Reproduzierbarkeit gewählt. Der Fehler, der bei dieser Einstellungsweise durch die wechselnde Dicke des schwarzen Streifens in den verschiedenen Spektralgebieten verursacht wurde, betrug maximal etwa $^1/_{40}$ Streifen, lag also weit unter der Einstellgenauigkeit, die etwa $^1/_{10}$ Streifen betrug.

Durch Überschieben des kleinen Hilfsofens wurde nunmehr die Substanz verdampft, die dabei durch das Fadenkreuz wandernden Interferenzstreifen wurden gezählt[1]). Nachdem alle Substanz verdampft und das Streifensystem wiederum zum Stillstand gekommen war, wurde der Bruchteil des letzten Interferenzstreifens ausgemessen. Aus der Zahl der durchgegangenen Streifen N, der Länge des Rohres L und der Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes kann der Brechungsindex n nach der Formel

$$n - 1 = \frac{N \cdot \lambda}{L} \tag{1}$$

berechnet werden. Für die Umrechnung auf den Normalzustand muss die Dichte des Dampfes bekannt sein. Sie wurde aus dem Volumen des Messrohres V und der Substanzmenge G berechnet. Die Volumenbestimmung erfolgte durch Auswägen mit destilliertem Wasser; die Substanzmenge wurde entweder durch Wägen bei der Füllung oder nachträglich durch gravimetrische oder titrimetrische Analyse bestimmt.

Die Dispersionskurve liesse sich gleichfalls in der eben beschriebenen Weise bestimmen, wenn man den Brechungsindex mit Licht verschiedener Wellenlänge messen würde. Diese anfänglich von Cuthbertson eingeschlagene Methode[2]) ist aber sehr zeitraubend, weil jedesmal neu kondensiert und verdampft werden muss, ausserdem überaus anstrengend, da im Gebiet des dunklen Rot und des dunklen Violett die Streifen nur schwer zu erkennen sind und ihre Zählung das Auge sehr ermüdet. Es wurde daher das einfachere Verfahren angewendet, dessen Prinzip von E. P. Metcalfe[3]) in Vorschlag gebracht und kurz beschrieben wurde, das aber praktisch von Cuth-

[1]) Diese Zählung wurde stets mit der grünen Linie der Quecksilberlampe (546·1 $m\mu$) ausgeführt. [2]) C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe, Phil. Trans. (A) **207**, 135. 1908. [3]) C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe, Pr. Roy. Soc. **80**, 441. 1908.

BERTSON und METCALFE nur in einer einzigen Untersuchungsreihe (*Hg, S, P*) in Anwendung gebracht, bei den folgenden Versuchen jedoch wieder zugunsten einer Komparatormethode verlassen wurde, wahrscheinlich, weil es den beiden Autoren infolge der oben erwähnten Fehlerquellen nicht gelang, eine hinreichende Konstanz der Streifenstellung vor und nach der Verdampfung zu erzielen. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, dass die Differenz $N' = N_1 - N_2$ zwischen den Zahlen der zwei verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 entsprechenden Streifen direkt ermittelt werden kann, indem man die Wellenlänge des Lichtes kontinuierlich von λ_1 zu λ_2 ändert, und die Zahl der dabei wandernden Streifen bestimmt. Dies lässt sich mit einem Monochromator konstanter Ablenkung bei Verwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle unschwer bewerkstelligen. Vorausgesetzt, dass bei leerem Messrohr von λ_1 bis λ_2 keine Streifen wandern, gilt also

$$N_2 = N_1 - N'.$$

Infolge der nicht absolut gleichen Dicke der einander entsprechenden Interferometerspiegel und der Verschlussplättchen der Rohre ist es im allgemeinen nicht möglich, einen Streifen zu finden, dessen Gangunterschied für alle Farben gleich Null ist. Deshalb hat man zu Beginn des Versuches die „Nullpunktsdispersion" zu bestimmen, d. h. die Anzahl N'' der zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 bei leerem Beobachtungsrohr wandernden Streifen, und es ist dann

$$N_2 = N_1 - N' \pm N'', \tag{2}$$

wobei das Vorzeichen von N'' aus der Wanderungsrichtung der Streifen zu ersehen ist. N'' ist gegenüber N' stets eine nur kleine Korrektur. Für N_1 wurde jeweils die Zahl der im Grün gewanderten Streifen gewählt, die sich aus dem Mittelwert der Refraktion bei $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ berechnet. Dabei wurde sowohl über sämtliche Zählungen an einer Füllung des Rohres als auch über die sämtlichen Füllungen gemittelt.

Experimentell spielte sich die Dispersionsmessung in der Weise ab, dass man mit der Kohlebogenlampe als Lichtquelle die Wellenlänge kontinuierlich von Rot (etwa 680·0 mμ) nach Blau (etwa 480·0 mμ) veränderte und die entsprechende Stellung der Monochromatorschraube notierte, wenn der linke Rand eines schwarzen Streifens durch das Fadenkreuz ging. (Wegen des gleichmässigen Ganges der Dispersion in grosser Entfernung vom Absorptionsstreifen genügte es, nur für jeden vierten Streifen die Monochromatorstellung abzulesen.) Zur Auswertung dieser Messungen wurden N' und N'' als Funktion von λ

auf Millimeterpapier aufgetragen und die Werte für bestimmte Wellenlängen graphisch interpoliert. Gegenüber der direkten Ausmessung der Streifenbruchteile von N' und N'' für bestimmte Wellenlängen hat diese Methode den Vorzug der Zeitersparnis, wodurch, wie durch eigene Versuche bei Luft und Schwefelwasserstoff bewiesen wurde, auch die Genauigkeit erhöht wurde, weil sich dabei Schwankungen oder einseitige Verschiebungen des Streifensystems, wie sie bei längerer Versuchsdauer fast unvermeidlich sind, nur in geringem Masse geltend machen können (vgl. auch S. 181).

3. Genauigkeit der Messungen.

Aus den Refraktionsmessungen wird der Brechungsindex nach der Formel (1) abgeleitet. Die Wellenlänge λ ist genau bekannt. Die Rohrlänge L liess sich durch sorgfältige Messungen auf 0·1 mm genau bestimmen. Für höhere Temperaturen wurde die Längenänderung mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes $0·55 \cdot 10^{-6}$ berechnet. Für die Streifenzahl N betrug der von der Einstellung herrührende Absolutfehler etwa $\pm {}^1/_{10}$ Streifen, bei Dispersionsmessungen im äussersten Rot und im äussersten Violett etwa $\pm {}^1/_5$ Streifen für jede Einstellung, so dass also der Gesamtfehler, da im ganzen, einschliesslich der Ausmessung der Stellung des letzten gewanderten Streifens, drei Einstellungen erforderlich waren, im ungünstigsten Falle etwa 0·3 bis 0·6 Streifen betragen dürfte. Da die Substanzmenge immer so gewählt wurde, dass im Grün etwa 200 Interferenzstreifen wanderten, so war bei den Refraktionsmessungen je nach den Verhältnissen N mit einer relativen Genauigkeit von 0·15 bis 0·3% zu messen. Die Genauigkeit der Dispersionswerte war am geringsten im Rot, weil hier die geringere Anzahl der wandernden Streifen mit ihrer Unschärfe Hand in Hand ging. Hier dürfte mit einer Genauigkeit von höchstens 0·3 bis 0·5% zu rechnen sein. Im Blau dagegen fiel der von der Unschärfe herrührende Fehler wegen der grösseren Streifenzahl relativ weniger ins Gewicht, so dass hier die Genauigkeit auf 0·2 bis 0·3% geschätzt werden kann. Die angegebenen Fehlergrössen gelten nur, wenn keinerlei sonstige Störungen auftreten, insbesondere keine unregelmässigen Nullpunkts- und Endpunktsgänge. Ergaben sich solche im Laufe einer Messung, so erreichte der dadurch bedingte Fehler je nach der Grösse des Ganges und der Dauer der Messung nicht selten 1 bis 2 Streifen, also ${}^1/_2$ bis 1% von N. Es mögen aber manche derartige grössere Abweichungen einer einzelnen Messung

auch durch einfaches Verzählen bei der Streifenwanderung während der Verdampfung der Substanz verursacht gewesen sein. Namentlich bei nicht ganz gleichmässiger Verdampfungsgeschwindigkeit ist die Aufgabe des Beobachters eine ausserordentlich anstrengende und ermüdende.

Für die Berechnung von $n-1$ ist noch die Dichte des Dampfes von Bedeutung. Sie wurde jeweils aus Substanzmenge und Rohrvolumen bzw. bei Gasen aus Druck und Temperatur ermittelt. Die Substanz wurde entweder eingewogen oder, wo dies untunlich war, nach der Messung aus dem Rohr mit Wasser herausgelöst und gravimetrisch oder massanalytisch bestimmt. Die Genauigkeit dieser Operationen wird später jeweils bei den einzelnen Substanzen angegeben. Die Auswägung des Rohres mit destilliertem Wasser gemessener Temperatur zwecks Volumenbestimmung geschah auf einer Bunge-Waage, die bei der benutzten Belastung von höchstens 1 kg bis auf 0·002 g genau zu wägen gestattet. Das Volumen der beim Öffnen des Rohres abgeschnittenen hohlen Quarzspitze wurde durch Füllen mit Wasser aus einer Wägebürette bestimmt. Die Genauigkeit des Volumenwertes ist somit auf etwa 0·05 % zu veranschlagen. Für höhere Temperaturen wurde das bei Zimmertemperatur gemessene Volumen mit Hilfe des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes entsprechend korrigiert.

B. Einzelmessungen.

1. Luft.

a) Experimentelles.

Da die Refraktion und Dispersion der Luft von einer grossen Anzahl von Beobachtern gemessen wurde und gerade in neuester Zeit Gegenstand ausgezeichneter Untersuchungen war, ausserdem die neueren Werte untereinander in guter Übereinstimmung stehen, so eignete sich dieses Gas in besonderer Weise für die Prüfung der aufgestellten Messanordnung. Die Gasdichte wurde durch Messung des Druckes und der Temperatur des Gases bestimmt. Zur Druckmessung diente ein Quecksilbermanometer; die Ablesung der Höhendifferenz der Menisken erfolgte mit einem Kathetometer, das vom Institut für theoretische Physik zur Verfügung gestellt wurde und dessen Massstab aufs sorgfältigste mit Hilfe der Teilmaschine des Physikalischen Institutes der Universität geeicht werden konnte. Die Schraube der Teilmaschine war mit einem Normalmassstab verglichen. Der abgelesene Manometerstand wurde nach Anbringung der Meniscus-

korrekturen auf 0° reduziert. Beide Interferometerrohre wurden im Interesse der Temperaturkonstanz in wattegefüllte Kästen gepackt. Die Temperatur des Gases wurde mit einem in $^1/_{50}$° geteilten, mit einem Normalthermometer verglichenen Thermometer gemessen. Die Kugel des Thermometers befand sich neben der Mitte des Messrohres in unmittelbarem Kontakt mit seiner Quarzwand.

Für die Länge des Messrohres ergab sich in sechs unabhängigen Messungen bei $t = 15·3°$ bis $15·6°$ als Mittelwert und mittlere Abweichung vom Mittel 60·131 ± 0·003 cm. Die Reduktion des Kathetometermasstabes auf 0° führt zum Wert 60·149 cm. Die Dicke der beiden Verschlussplättchen wurde mit einem Schraubenmikrometer zu je 0·147 cm bestimmt, so dass sich als Länge des Lichtweges im Gas 59·855 cm ergab.

Die Luft wurde der Apparatur durch eine Glasleitung aus dem Freien zugeführt, passierte zuerst ein Wattefilter, dann eine Waschflasche mit neutraler Permanganatlösung, darauf einen grossen Trockenturm mit gekörntem Chlorcalcium sowie zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und gelangte schliesslich in das mehrere Liter fassende Vorratsgefäss, aus dem sie bei der Messung entnommen wurde. Hier blieb sie noch in ständiger Berührung mit frisch destilliertem Phosphorpentoxyd, das auf vier übereinander angebrachten Uhrgläsern ausgebreitet lag. Die Kohlensäure wurde nicht entfernt.

Zur Regelung der Einströmungsgeschwindigkeit in das vorher auf $^1/_{1000}$ mm evakuierte Messrohr wurden zwischen Vorratsgefäss und Messrohr zwei etwa 1 m lange Glaskapillaren etwas verschiedener Weite (etwa 0·1 und 0·2 mm) parallel zueinander eingeschaltet, die durch Hähne entweder einzeln oder gemeinsam geöffnet werden konnten und eine sehr feine Regulierung des Tempos der Streifenwanderung erlaubten.

b) Messergebnisse.

Die Berechnung des Brechungsindex n_0 für den Normalzustand erfolgte nach der Formel

$$n_0 - 1 = \frac{N \cdot \lambda}{L} \cdot \frac{760}{p} \cdot (1 + \alpha t). \tag{3}$$

Als thermischer Ausdehnungskoeffizient wurde das Mittel aus den vier neuesten, im Landolt-Börnstein angegebenen Werten 0·0036604 eingesetzt.

Fünf unabhängige Messungen der Refraktion bei 546·1 mμ ergaben folgende Werte für $(n_0 - 1) \cdot 10^7$: 2930·6, 2929·9, 2932·2, 2931·7, 2930·2.

Als Mittel und mittlere Abweichung vom Mittel folgt 2930·9 ± 0·8 (± 0·03 %).

Mit Hilfe dieses Mittelwertes wurde für die vier Dispersionsmessungen die den betreffenden Temperatur- und Druckverhältnissen entsprechende Streifenzahl N_1 für die grüne Quecksilberlinie berechnet und in Gleichung (2) eingesetzt. Die Ergebnisse der Dispersionsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Dispersion der Luft.

p in mm t^0	458·82 20·02	458·60 19·96	433·60 19·96	408·47 19·93	Mittel
λ in mμ	$(n_0-1)\cdot 10^6$				
677·2	291·2	290·9	291·3	291·0	291·1
644·0	291·4	291·3	291·6	291·3	291·4
614·7	292·0	291·9	292·1	291·8	291·9
576·9	292·6	292·5	292·6	292·4	292·5
546·1	293·1	293·1	293·1	293·1	293·1
510·0	293·8	294·0	293·9	293·8	293·9
479·8	294·9	294·8	295·0	294·6	294·8

Die Auswahl der für die Messungen verwendeten Wellenlängen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass sich die Messpunkte möglichst gleichmässig über das ganze untersuchte Intervall verteilten; die hier angegebenen interpolierten Wellenlängen entsprachen runden Teilstrichen auf der Einstellskala des Monochromators.

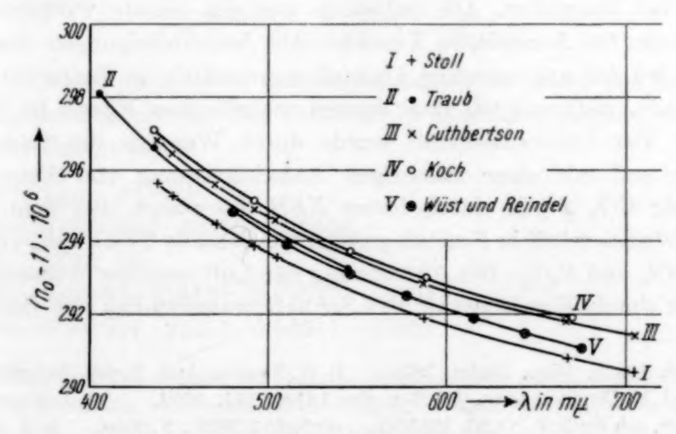


Fig. 3. Dispersion der Luft.

Die Resultate sind in Fig. 3 graphisch dargestellt und mit den Werten von STOLL[1]), TRAUB[2]), C. und M. CUTHBERTSON[3]) und KOCH[4]) verglichen. Die gefundene Kurve liegt zwischen den neuesten Kurven von STOLL und TRAUB, und zwar ungefähr in der Mitte zwischen den extremen Werten von STOLL und KOCH, die untereinander um 0·4% differieren.

Durch dieses Ergebnis der Luftmessungen war bewiesen, dass der benutzten apparativen Anordnung, Messmethode und Berechnungsweise kein prinzipieller systematischer Fehler anhaftete, sondern dass sich mit ihrer Hilfe einwandfreie Resultate gewinnen liessen.

2. Schwefelwasserstoff.

Mit diesem Gas befassten sich die nächsten Versuche, weil seine Refraktion ein theoretisches Interesse im Zusammenhang sowohl mit der Refraktion von Ionen[5]) als auch von organischen Schwefelverbindungen[6]) bietet. Die zwei in der Literatur vorliegenden Werte differieren stark: MASCART[7]) fand für die D-Linie den Wert $(n_0-1)\cdot 10^6 = 623$, C. und M. CUTHBERTSON[3]) 640·6. Auch aus diesem Grunde schien eine Neuuntersuchung wichtig.

a) Experimentelles.

Das Gas wurde aus Schwefeleisen und Salzsäure entwickelt. Für einen Teil der Versuche wurde ein Spezialpräparat von Eisensulfid der Firma A.G. vorm. B. Siegfried in Zofingen (Schweiz) verwendet, für einen anderen ein analysenreines Präparat der Firma de Haën, Seelze bei Hannover. Die Salzsäure war das reinste Präparat von Kahlbaum für forensische Zwecke. Als Verunreinigungen des H_2S kamen bei der angewandten Darstellungsmethode in Betracht: HCl, CO_2, Luft, H_2O und H_2 (aus Spuren metallischen Eisens im Eisensulfid). Der Chlorwasserstoff wurde durch Waschen des Gases mit Wasser und mit einer wässerigen Aufschlämmung von Eisensulfid entfernt; CO_2 wurde durch festes KSH absorbiert, aus dem dabei Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wurde. Die Trocknung erfolgte mit $CaCl_2$ und P_2O_5. Die Abtrennung der Luft und des Wasserstoffes geschah durch Kondensation des Schwefelwasserstoffes mit flüssigem

---

[1]) E. STOLL, Diss., Zürich 1922. [2]) W. TRAUB, Ann. Physik **61**, 533. 1920. [3]) C. und M. CUTHBERTSON, Pr. Roy. Soc. (A) **83**, 151. 1909. [4]) J. KOCH, Ark. Mat., Astr. och Fysik 8, Nr. 20, 1912/13. [5]) Vgl. 1. Mitt., V. Kap. [6]) K. FAJANS und C. A. KNORR (II, S. 263). [7]) E. MASCART, C. r. **86**, 1182. 1878.

Sauerstoff[1]), wobei jene Verunreinigungen unkondensiert blieben und abgepumpt werden konnten. Das Gas wurde nach erfolgter Wiederverdampfung in dem bei den Luftmessungen verwendeten Vorratsgefäss über Phosphorpentoxyd aufgehoben und strömte bei der Refraktionsmessung durch die erwähnten Glaskapillaren in das auf $^1/_{1000}$ mm evakuierte Messrohr. Das Messrohr war das gleiche, Druck- und Temperaturmessung erfolgten in der gleichen Weise wie bei der Luft. Das Quecksilbermanometer konnte unbedenklich verwendet werden, da trockener Schwefelwasserstoff Quecksilber nicht angreift.

b) Berechnung der Refraktion.

Schwefelwasserstoff ist ein so leicht kondensierbares Gas, dass es nicht angängig ist, zur Berechnung der Dichte des Gases bei der Versuchstemperatur t und dem Versuchsdruck p das Gesetz für ideale Gase anzuwenden. Es wurde daher jedesmal mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Gleichung die betreffende Dichte bzw. das Volumen berechnet, das 1·5392 g H_2S, die bei 0° und 760 mm Druck gerade 1 Liter erfüllen, bei der Temperatur t und dem Druck p einnehmen[2]). Löst man die VAN DER WAALSsche Gleichung

$$v + \frac{a}{pv} - b - \frac{ab}{pv^2} = \frac{m\boldsymbol{R}T}{p},$$

wo m die Anzahl Mole bedeutet, mit einer hier zu vernachlässigenden Ungenauigkeit in der Weise auf, dass man in den beiden Korrekturgliedern $\frac{a}{pv}$ und $\frac{ab}{pv^2}$ für v den unkorrigierten Wert $\frac{m\boldsymbol{R}T}{p}$ einsetzt, so ergibt sich

$$v = \frac{m\boldsymbol{R}T}{p} - \frac{a}{m\boldsymbol{R}T} + b + \frac{abp}{(m\boldsymbol{R}T)^2}. \tag{4}$$

Das letzte Glied kann man vernachlässigen. Wird der Druck in Atmosphären gemessen, das Volumen in Kubikzentimeter, so gelten folgende Zahlenwerte:

$$m = \frac{1·5392}{34·076} = 0·04517,$$
$$\boldsymbol{R} = 0·0036604 \cdot 22415 = 82·048,$$
$$T = 273·2 + t,$$
$$a = 0·00887 \cdot 22415^2 \cdot 0·04517^2 = 9094,$$
$$b = 0·001924 \cdot 22415 \cdot 0·04517 = 1·948.$$

[1]) Von der Gesellschaft für LINDES Eismaschinen durch Vermittlung von Herrn Dr. POLLITZER in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. [2]) Das Volumen v hat also in den Abschn. 2b und c eine andere Bedeutung als auf S. 155 angegeben.

(Die Zahlenwerte für $a = 0{\cdot}00887$ und $b = 0{\cdot}001924$ sind Mittelwerte aus den zuverlässigsten im Landolt-Börnstein für SH_2 angegebenen Zahlen.) Unter Einsetzung dieser Werte ergibt sich die Formel:

$$v = \frac{3{\cdot}7061\,(273{\cdot}2 + t)}{p} - \frac{9{\cdot}09 \cdot 10^3}{3{\cdot}70\,(273{\cdot}2 + t)} + 1{\cdot}95. \tag{5}$$

Die gesuchte Dichte des Gases im Messrohr ist $d = \frac{1{\cdot}5392 \cdot 1000}{v}$.
Als Brechungsindex n_0 des Gases bei Normalzustand (Dichte $= d_0$) folgt aus der Newtonschen Beziehung:

$$n_0 - 1 = \frac{(n-1)}{d} \cdot d_0 = \frac{N \cdot \lambda \cdot v}{L \cdot 1000}. \tag{6}$$

Für den idealen Gaszustand, wo die Dichte $d^* = \frac{34{\cdot}076}{22{\cdot}415} = 1{\cdot}5202$ ist, errechnet sich

$$n^* - 1 = (n-1)\frac{d^*}{d} = \frac{N \cdot \lambda \cdot v \cdot 1{\cdot}5202}{L \cdot 1{\cdot}5392 \cdot 1000}. \tag{7}$$

c) Messergebnisse.

Es wurden im ganzen 31 verschiedene Refraktionsmessungen bei 546·1 mμ ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Als Mittelwert und mittlere Abweichung vom Mittel ergab sich:

$$(n^* - 1) \cdot 10^6 = 644{\cdot}6 \pm 0{\cdot}5\ (\pm 0{\cdot}08\,\%).$$

Tabelle 2.
Refraktion des Schwefelwasserstoffes bei $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

N	p in mm	t^0	v in cm³	$(n_0 - 1) \cdot 10^6$	$(n^* - 1) \cdot 10^6$
181·3	209·76	20·97	3943·7	652·3	644·3
181·0	209·53	21·37	3953·2	652·8	644·8
201·1	232·49	20·97	3557·6	652·6	644·6
200·4	231·46	20·93	3573·1	653·1	645·1
200·9	231·59	20·72	3568·5	653·9	645·9
200·8	231·95	20·53	3560·6	652·1	644·1
200·8	231·63	20·54	3565·6	653·2	645·2
200·4	231·98	20·94	3565·1	651·8	643·8
200·8	232·08	21·05	3564·8	652·9	644·9
200·5	231·84	20·99	3567·9	652·7	644·7
190·8	220·98	20·93	3742·7	651·5	643·5
200·5	232·78	21·86	3563·9	651·8	643·8
200·7	232·64	21·92	3566·8	653·1	645·1
200·4	232·41	21·97	3571·1	652·8	644·8
200·5	232·46	21·92	3569·6	652·9	644·9
200·1	232·01	21·93	3576·7	653·0	645·0
200·5	232·83	21·99	3564·9	652·1	644·2
200·1	231·40	21·16	3576·8	653·0	645·0
200·5	231·94	20·88	3565·1	652·1	644·1
200·5	231·43	20·65	3570·1	652·9	644·9
200·5	231·00	20·31	3572·5	653·4	645·4

Tabelle 2 (Fortsetzung).

N	p in mm	t^0	v in cm³	$(n_0-1)\cdot 10^6$	$(n^*-1)\cdot 10^6$
200·6	231·40	20·47	3568·3	652·8	644·8
200·7	231·57	20·31	3563·7	652·5	644·5
200·4	231·62	20·47	3564·9	651·7	643·7
180·3	208·82	21·13	3963·7	652·1	644·1
180·8	209·49	21·14	3951·0	651·6	643·6
180·4	208·90	21·22	3963·4	652·4	644·4
180·4	208·71	21·10	3965·2	652·5	644·5
180·3	207·95	20·93	3977·5	654·4	646·4
180·0	208·15	20·94	3973·9	652·5	644·5
			Mittel:	652·6	644·6 ± 0·5

Mit Hilfe dieses Mittelwertes wurden in der auf S. 163 erläuterten Weise sechs Dispersionsmessungen ausgewertet. Das Ergebnis enthält Tabelle 3.

Tabelle 3. Dispersion des Schwefelwasserstoffes.

v in cm³	3943·7	3963·7	3951·0	3963·4	3965·2	3977·5	Mittel	Ber.
λ in mμ	$(n^*-1)\cdot 10^6$							
677·2	635·9	634·9	635·8	635·3	635·2	633·8	635·3	635·4
644·0	637·0	636·8	637·6	637·0	636·4	636·2	636·8	637·1
614·7	639·6	639·0	639·2	639·2	638·8	638·7	639·1	639·0
576·9	642·4	642·1	641·8	642·1	641·8	641·5	642·0	641·8
546·1	644·6	644·6	644·6	644·6	644·6	644·6	644·6	644·5
510·0	648·4	648·7	648·2	648·6	648·8	648·6	648·6	648·5
479·8	652·4	652·6	652·3	652·9	652·7	653·0	652·6	652·5

Mit Hilfe der Mittelwerte von $(n^*-1)\cdot 10^6$ ist die Dispersionsformel (8) berechnet

$$n^* - 1 = \frac{619{\cdot}0 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 1{\cdot}180 \cdot 10^{-10}}. \qquad (8)$$

[1]

Aus ihr lässt sich für die D-Linie der Wert 641·2 ableiten. Die nach der Lorentz-Lorenzschen Formel berechnete Molrefraktion des Schwefelwasserstoffes ist $R_D = 9{\cdot}58$, $R_\infty = 9{\cdot}25$.

Durch Extrapolation findet man als Brechungsindex für unendlich lange Wellen $n_\infty = 1{\cdot}0006190$.

Als Lage des Maximums des ultravioletten Absorptionsgebietes ergibt sich gemäss der Theorie mit Hilfe der eingliedrigen Dispersionsformel $\lambda = 109{\cdot}0$ mμ.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den mit Hilfe der Dispersionsformel berechneten Werten ist aus der Tabelle 3 zu entnehmen.

[1]) λ ist hier in Zentimetern ausgedrückt.

Tabelle 4. Dispersion des Schwefelwasserstoffes.

λ in mμ	$(n^* - 1) \cdot 10^6$		
	C. u. M. Cuthbertson	W. und R.	Δ
656·3	636·2	636·4	0·2
579·0	641·2	641·7	0·5
546·1	644·0	644·6	0·6
486·0	651·0	651·7	0·7

Mit weissem Licht fand Arago als Brechungsindex des Schwefelwasserstoffes 1·000636; Dulong[1]) 1·000641. Mascart[2]) gibt für die D-Linie 1·000623 an. Neuere Refraktions- und Dispersionsmessungen stammen von C. und M. Cuthbertson[3]). Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Zum Vergleich sind die aus unseren Messungen sich ergebenden Werte danebengestellt, die für die betreffenden Wellenlängen mit Hilfe der Dispersionsformel (8) berechnet wurden. Die Übereinstimmung ist eine sehr befriedigende, wenn man berücksichtigt, dass C. und M. Cuthbertson sowohl bei der Messung wie bei der Berechnung einen anderen Weg eingeschlagen hatten als wir.

3. Wasserdampf.

Die Messung der Refraktion des Wasserdampfes war deshalb von Interesse, weil sich auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen eine beträchtliche Differenz zwischen der Molekularrefraktion des flüssigen und des gasförmigen Wassers ergab, die, falls sie reell ist, entweder auf ein Versagen der Lorentz-Lorenzschen Beziehung hinweist oder als ein Anzeichen einer Deformation der Dampfmoleküle bei deren Kondensation anzusehen ist[4]). Für die D-Linie ist R des flüssigen Wassers 3·71. Mit dem von C. und M. Cuthbertson[5]) gemessenen Wert für Wasserdampf $n^* - 1 = 0·0_3 32514$ errechnet sich R zu 3·76; der von Jamin gefundene Wert $0·0_3 32579$ führt sogar zu $R = 3·85$. Der Unterschied zwischen den Molekularrefraktionen für die beiden Aggregatzustände beträgt somit 1·4 bzw. 3·8%. Wegen der wenig befriedigenden Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen schien eine Nachprüfung der experimentellen Werte dringend geboten.

---

[1]) P. L. Dulong, Ann. chim. et phys. **31**, 154. 1826. [2]) E. Mascart, C. r. **86**, 1182. 1878. [3]) C. und M. Cuthbertson, Pr. Roy. Soc. **83**, 173. 1909. [4]) K. Fajans (VII). [5]) C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. (A) **213**, 1. 1913.

a) Experimentelles.

Bei den ersten drei Messreihen war das Interferometer noch auf den zwei Betonblöcken (siehe S. 159) angeordnet; erst bei den letzten zwei Reihen kam die endgültige Aufstellung auf dem einen Betonblock zur Anwendung. Auch die wasserdurchflossenen Kühler wurden bei letzteren Messungen zum erstenmal verwandt. Vorher waren die Schienen und Stative zum Schutz gegen die Wärmestrahlung von seiten des Ofens dicht in Watte eingepackt; durch dicke, rund um den Ofen aufgestellte Asbestplatten war für weitere Isolierung gesorgt.

Das verwendete Wasser wurde über Permanganat und Alkali durch Quarzkühler destilliert. Das Messrohr wurde, nachdem es vorher sorgfältig getrocknet und mit getrockneter, kohlensäurefreier Luft gefüllt worden war, aus einer Wägebürette durch das dem Kondensationsrohr gegenüberliegende Ansatzröhrchen A' (vgl. Fig. 1) mit dem gereinigten Wasser (etwa 0·1 g) beschickt. Das Wasser wurde darauf mit flüssiger Luft kondensiert; nach vollständiger Kondensation und nachdem das Messrohr auf $^1/_{1000}$ mm evakuiert worden war, wurde bei A' abgeschmolzen. Bei der fünften Messreihe wurde an Stelle dieses etwas umständlichen Verfahrens ein einfacheres gewählt, indem die benötigte Wassermenge in ein kleines evakuiertes Glaskügelchen eingeschmolzen wurde, das auf einer Seite zu einer mehrere Zentimeter langen, dünnwandigen Kapillare ausgezogen war. Dieses Kügelchen wurde dann im evakuierten und abgeschmolzenen Messrohr durch Schütteln zerbrochen.

Die Streifenwanderung während des Verdampfens der Substanz zu zählen, erwies sich als undurchführbar, da immer kleine Siedeverzüge auftraten, deren Aufhebung jedesmal eine so rasche Streifenverschiebung zur Folge hatte, dass ein genaues Mitzählen nicht möglich war. Es wurde daher die Streifenwanderung bei der allmählichen Kondensation des Wasserdampfes verfolgt. Im übrigen spielte sich die Refraktions- und Dispersionsmessung in der im Kapitel A, 2 ausführlich geschilderten Weise ab. Ein Nullpunkts- und Endpunktsgang war nicht zu beobachten. Das verwendete Messrohr war das gleiche wie bei Luft und Schwefelwasserstoff (vgl. S. 166). Die Rohrtemperatur betrug 130° bis 150° C.

b) Messergebnisse.

Es wurden im ganzen fünf Messreihen durchgeführt. Die Ergebnisse der Refraktionsmessungen wurden nach der Formel

$$n^* - 1 = \frac{N \cdot \lambda \cdot v \cdot 18{\cdot}016}{L \cdot 22415 \cdot G}$$

berechnet. Sie sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.
Refraktion des Wasserdampfes bei $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

N	v in cm³	G in g	$(n^*-1) \cdot 10^6$
208·8	176·32	0·1042	259·1
213·6	177·08	0·1079	257·1
182·1	178·42	0·0934	255·1
213·2	177·89	0·1082	257·1
207·9	177·52	0·1056	256·3

Die Resultate der ersten drei Messreihen zeigen von ihrem Mittelwert 257·1 eine maximale Abweichung von $\pm 0{\cdot}8$%. Die letzten zwei Reihen differieren gegenseitig nur um 0·32%, und ihr Mittelwert stimmt auf 0·16% mit dem Mittelwert der ersten Messungen überein. Diese im Vergleich zu den Luft- und Schwefelwasserstoffmessungen geringere Genauigkeit dürfte zum Teil auf die Kleinheit der Einwaage zurückzuführen sein, die stets nur etwa 0·1 g betrug, so dass ein Wägefehler von 0·1 mg schon einen Fehler von 0·1% hervorrufen musste.

Auch durch die ungünstige Aufstellung der Apparatur auf zwei Blöcken bei den drei ersten Messreihen dürften die grösseren Schwankungen mitbedingt sein. Dem ist dadurch Rechnung getragen worden, dass bei der Mittelbildung die letzten beiden Messungen doppelt bewertet wurden. Auf diese Weise ergibt sich das Mittel für

$$(n^*-1) \cdot 10^6 = 256{\cdot}9 \pm 1{\cdot}0.$$

Mit Hilfe dieses Mittelwertes für $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ wurden in der S. 163 angegebenen Weise die vier Dispersionsmessungen ausgewertet. Die Resultate sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Mit Hilfe der Mittelwerte wurde die Dispersionsformel (9) berechnet:

$$n^* - 1 = \frac{250{\cdot}7 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 0{\cdot}72 \cdot 10^{-10}}. \tag{9}$$

Für die Natrium-D-Linie lässt sich daraus der Wert 256·3 ableiten. Damit ergibt sich als Molrefraktion des Wasserdampfes $R_{589\cdot3} = 3{\cdot}83$. Als Brechungsindex für unendlich lange Wellen liefert (9)

$$n_\infty = 1{\cdot}0002507$$

und als ungefähre Lage des Maximums des ultravioletten Absorptionsgebietes

$$\lambda = 85 \text{ m}\mu.$$

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den mit Hilfe der Dispersionsformel berechneten Werten ist aus der Tabelle 6 zu ersehen.

Tabelle 6. Dispersion des Wasserdampfes.

λ in mμ	$(n^* - 1) \cdot 10^6$					
	I	II	III	IV	Mittel	Ber.
677·2	254·6	254·8	254·7	254·5	254·6	254·7
644·0	255·3	255·2	255·1	254·8	255·1	255·1
614·7	255·7	255·7	255·9	255·7	255·7	255·5
576·9	256·3	256·2	256·4	256·4	256·3	256·2
546·1	256·9	256·9	256·9	256·9	256·9	256·9
510·0	257·7	257·6	257·5	257·9	257·7	257·8
479·8	258·5	258·7	258·8	258·7	258·7	258·7

c) Vergleich mit früheren Messungen.

Von älteren Autoren liegen für $(n-1) \cdot 10^6$ und die *D*-Linie folgende Werte[1]) vor: Fizeau 254, Jamin 257·9, Mascart 257, L. Lorenz 250; der neueste Wert stammt von C. und M. Cuthbertson. Der aus ihren Refraktionsmessungen für die grüne Quecksilberlinie sich ergebende Wert zeigt eine beträchtliche Diskrepanz gegenüber unserem Resultat. C. und M. Cuthbertson finden für $\lambda = 546·1$ mμ im Mittel $252·1 \pm 1·2$. Unser Wert ist dagegen $256·9 \pm 1·0$. Der Unterschied beträgt etwa 2 %. Neuere Nachprüfungen durch P. Hölemann und H. Goldschmidt (vgl. Mitt. 6) haben ergeben, dass der Wert von Cuthbertson richtiger ist. Wenn trotzdem die Messungen hier angeführt werden, geschieht dies wegen der Dispersionsmessungen, welche mit denen Cuthbertsons innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen und deshalb nicht wiederholt zu werden brauchten.

Tabelle 7 enthält eine Gegenüberstellung ihrer und der hier mitgeteilten Werte. Die beiden Dispersionskurven laufen danach innerhalb der Fehlergrenzen einander parallel. Zwischen beiden Kurven besteht durchweg ein Abstand, der im Mittel etwa 4·0 Einheiten beträgt und auf die oben erwähnte Diskrepanz der Refraktionswerte für die grüne Quecksilberlinie zurückzuführen ist. Als Mittelwert für diese Linie wählte Cuthbertson dabei den Wert $(n^*-1) \cdot 10^6 = 252·1$.

[1]) Zitiert nach St. Loria, Sammlung Vieweg, Heft 4, S. 59. 1914.

Tabelle 7. Dispersion des Wasserdampfes.

λ in mμ	$(n^* - 1) \cdot 10^6$		
	C. u. M. Cuthbertson	W. und R.	Δ
670·8	250·3	254·7	4·4
643·8	250·7	255·1	4·4
576·9	252·0	256·3	4·3
546·1	252·7	256·9	4·2
520·9	253·5	257·5	4·0
508·6	253·8	257·8	4·0
477·9	255·0	258·8	3·8

C. Zusammenfassung.

1. Die zur Prüfung der aufgestellten gasinterferometrischen Apparatur bei Zimmertemperatur ausgeführten Messungen der Refraktion und Dispersion der Luft ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit den besten bisherigen Werten.

2. Die Bestimmung der Refraktion und Dispersion des Schwefelwasserstoffes bei gewöhnlicher Temperatur führte innerhalb der Fehlergrenzen zu einer Bestätigung der von C. und M. Cuthbertson gefundenen Werte.

3. Messungen der Dispersion von Wasserdampf bei 130° bis 150° stimmen mit denen von C. und M. Cuthbertson innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans möchten wir für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse ergebenst danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Refraktion und Dispersion dampfförmiger Mercurihalogenide im sichtbaren Gebiet.

3. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen[1]).

Von

M. A. Bredig, Th. v. Hirsch und J. Wüst.

(Eingegangen am 18. 8. 33.)

Mit der in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel beschriebenen interferometrischen Apparatur wurden die dampfförmigen $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 gemessen, als Beispiel von Molekülen mit einem nicht edelgasähnlichen Kation und mit Anionen verschiedener Deformierbarkeit (vgl. 1. Mitt.). Wegen der Ergebnisse[2]) vergleiche die Zusammenfassung.

A. Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Substanzen.

Das benutzte $HgCl_2$ war ein Präparat von Merck mit Garantieschein[3]). $HgBr_2$ und HgJ_2 wurden von uns selbst dargestellt, ausgehend von Quecksilber und Brom bzw. Jod, welche ebenfalls als Garantiescheinpräparate von Merck bezogen wurden. Abgewogene Mengen von Quecksilber und Halogen wurden in einem getrockneten Einschmelzrohr mehrere Tage auf etwa 350° erhitzt, wobei die Halogenmenge etwas grösser war als dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen würde. Obwohl die Reaktion ziemlich rasch vor sich geht, wurde die Erhitzung so lange ausgedehnt, um mit Sicherheit ein von metallischem Quecksilber und Mercurosalzen freies Produkt zu erhalten. Das überschüssige Halogen wurde dann durch Durchleiten von getrocknetem Stickstoff durch die geschmolzene Masse vertrieben. Durch zweimalige Sublimation im Vakuum (0·001 mm *Hg*) wurden auch die letzten Spuren von freiem Halogen entfernt.

2. Methodisches.

Apparatur und Messmethode sind in der 2. Mitt. eingehend beschrieben. Sämtliche Messungen wurden, wie dort schon angegeben, bei Nacht ausgeführt.

---

[1]) Zugleich XXXII. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Wegen Literaturangaben vgl. die 1. Mitt. von K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934. Die verwendeten Abkürzungen sind in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel S. 155 zusammengestellt. [2]) Nähere experimentelle Angaben befinden sich in der in Maschinenschrift vorliegenden Dissertation von Th. v. Hirsch (München 1929). [3]) Vgl. E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 3. Aufl. Darmstadt 1922.

Die Temperatur des Messrohres wurde an seinen beiden Enden mit zwei Quecksilberthermometern gemessen, deren Gefässe direkt auf dem Quarzrohr auflagen, und betrug meistens an einem Ende 320°, an anderem 360°. Da Dichteunterschiede längs der Rohrachse die Messresultate nicht beeinflussen können (vgl. 2. Mitt., S. 160) und der Temperaturkoeffizient der Refraktion bei den gemessenen Dämpfen verschwindend klein ist (vgl. S. 181), wird hierdurch kein Fehler bedingt.

Die Substanzen wurden, da sie nicht hygroskopisch sind, aus einem Wägeröhrchen durch das seitliche Ansatzrohr (A in Fig. 1 der 2. Mitt.) in das Messrohr eingefüllt. Die Grösse der Einwaagen wurde so gewählt, dass die Gangverschiebung durch Verdampfen bei 546·1 mμ ungefähr 200 Streifen betrug, was folgenden Drucken im Messrohr entspricht:

$HgCl_2$: 200 mm Hg
$HgBr_2$: 150 „ „
HgJ_2: 100 „ „ .

Bei diesen Versuchsbedingungen lässt sich $HgCl_2$ vollständig verdampfen, ohne vorher zu schmelzen, während $HgBr_2$ und HgJ_2 im Laufe des Verdampfens schmelzen. Im Augenblick der Verflüssigung tritt, infolge besseren Kontaktes mit der erhitzten Gefässwand, eine plötzliche Dampfentwicklung ein, die das Zählen der Interferenzstreifen sehr erschwert. Deswegen wurde bei HgJ_2 die Streifenzählung während des Kondensierens ausgeführt. Bei $HgBr_2$ war dies wegen der zu geringen Kondensationsgeschwindigkeit nicht möglich. Es wurde ebenso wie $HgCl_2$ während des Verdampfens gemessen.

3. Fehlerquellen und Genauigkeit der Messungen.

Bei den Refraktionsmessungen traten kleine Nullpunkts- und Endpunktsgänge in Erscheinung. Der Nullpunktsgang war immer sehr gleichmässig und betrug zwischen 0·1 und 0·5 Streifen in 10 Minuten. Für ihn konnte daher eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Der Endpunktsgang hatte immer dieselbe Richtung wie der Nullpunktsgang, war aber ziemlich ungleichmässig und etwas grösser (bis 0·7 Streifen in 10 Minuten). Trotzdem war der Endpunkt der Verdampfung sehr deutlich zu erkennen, da in diesem Augenblick die Wanderungsgeschwindigkeit der Streifen plötzlich auf obigen Betrag herabsank und diese Grössenordnung noch 1 bis 2 Stunden beibehielt. Wegen seiner Ungleichmässigkeit konnte der Endpunkts-

gang nicht als Fortsetzung des Nullpunktsganges betrachtet werden. Er wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da eine diesbezügliche Korrektur wegen ihrer Unsicherheit wertlos erschien. Da das Zählen der Streifen etwa 10 bis 15 Minuten dauerte, so kam maximal eine Unsicherheit von $15 \times 0{\cdot}07$ = etwa 1 Streifen = $0{\cdot}5$ % in Betracht. Die Reproduzierbarkeit der Werte lag aber innerhalb engerer Fehlergrenzen, wie sich aus den mittleren Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert in Höhe von 0·1 bis 0·3 % ergibt (vgl. Tabelle 1).

B. Ergebnisse der Messungen.

1. Refraktion bei $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

In der folgenden Tabelle 1 ist von den Beobachtungen der Raumersparnis wegen nur das Wesentliche[1]) mitgeteilt. Es bedeutet t die mittlere Temperatur des Rohres. Es wurden bei jeder Substanz mehrere Einwaagen gemessen und mit jeder Einwaage drei bis fünf Zählungen ausgeführt. Spalte 7 gibt die gesamte Zahl der Messungen an. Die bei den einzelnen Einwaagen angewandten Substanzmengen lagen zwischen den in Spalte 5 angeführten Grenzen. Daraus, aus dem Molekulargewicht und dem Volumen, welches immer um 170 cm³ lag, lassen sich die Konzentrationen abschätzen. Sie betrugen etwa $3-6 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³. Spalte 6 gibt die Grenzen der gemessenen Zahl der Streifen, von welcher die relative Genauigkeit der Messungen in erster Linie abhängt. Die in den Spalten 8 und 9 eingetragenen Werte für $(n^*-1) \cdot 10^6$ und die Lorentz-Lorenzsche Molrefraktion sind Mittelwerte aus sämtlichen Messungen, die Genauigkeit ist aus der angeführten mittleren Abweichung vom Mittel (Spalte 8) zu ersehen.

Tabelle 1. Refraktion der dampfförmigen Mercurihalogenide bei $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Substanz	M	t^0	Zahl der Einwaagen	G	N	Zahl d. Mess.	$(n^*-1) \cdot 10^6$	R
$HgCl_2$	271·5	340	4	0·21—0·29	180—240	14	1606 ± 3	24·00
$HgBr_2$	360·4	340	3	0·22—0·24	190—203	17	2092 ± 5	31·26
HgJ_2	454·4	340	2	0·20—0·21	199—205	11	3034 ± 4	45·34

2. Molekularzustand der Mercurihalogenide.

Für die theoretische Diskussion der erhaltenen Refraktionswerte war es von Wichtigkeit, sich zu vergewissern, ob die Mercurihalogenide

[1]) Vgl. Fussnote 2 am Eingang dieser Arbeit.

bei den angewandten Messtemperaturen nicht eine merkliche Dissoziation zeigen. Zu diesem Zweck wurden Dampfdichtebestimmungen bei den angewandten Messtemperaturen ausgeführt, und zwar mit Hilfe einer etwas abgeänderten Methode nach DUMAS. Aus den gemessenen Dichten wurden die in Tabelle 2 angeführten Molekulargewichte berechnet.

Tabelle 2.

Bestimmung der Molgewichte der Mercurihalogenide im Dampfzustand.

$HgCl_2$ ($M = 271{\cdot}5$)		$HgBr_2$ ($M = 360{\cdot}4$)		HgJ_2 ($M = 454{\cdot}4$)	
t in Grad C	M beob.	t in Grad C	M beob.	t in Grad C	M beob.
380·2	275·2	379·6	366·6	380·2	461·1
380·3	275·9	380·2	366·0	381·9	463·8

Dass die gefundenen Molekulargewichte etwas grösser sind als die aus den Atomgewichten berechneten, in Tabelle 2 neben den chemischen Formeln angegebenen Werte, dürfte wohl auf das Abweichen dieser Dämpfe von den idealen Gasgesetzen zurückzuführen sein. Jedenfalls lässt sich bei den Versuchstemperaturen kein Anzeichen für eine Dissoziation finden.

Neuerdings sind Messungen der Dampfdichten von HgJ_2 durch J. RINSE[1]) und von sämtlichen Mercurihalogeniden durch H. BRAUNE und S. KNOCKE[2]) bei höheren Temperaturen als den in Tabelle 2 angegebenen ausgeführt worden. Aus den Angaben der letzteren Autoren kann man berechnen, dass der HgJ_2-Dampf bei den Bedingungen unserer Refraktionsmessungen ($t = 340°$ und 100 mm Druck) zu 0·12 % dissoziiert ist. Diese geringe Dissoziation kann natürlich keinen merklichen Fehler in der Refraktion hervorrufen. Bei $t = 440°$ und 100 mm Druck beträgt dagegen der Dissoziationsgrad 0·95 %, der Jodpartialdruck also fast 1 mm. Dadurch wird die weiter unten erwähnte starke Lichtabsorption bedingt, die von dieser Temperatur ab auftritt.

Die Dissoziation von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ im Dampfzustand ist nach den Messungen von BRAUNE und KNOCKE noch wesentlich geringer als die von HgJ_2.

---

[1]) J. RINSE, Rec. Trav. chim. **47**, 33. 1928. [2]) H. BRAUNE und S. KNOCKE, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 409. 1930; vgl. dort auch ältere Literatur.

3. Prüfung der Refraktion auf Temperaturabhängigkeit.

An $HgBr_2$ wurde geprüft, ob sich eine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur nachweisen lässt. Zu diesem Zweck wurden mit einer Füllung zwei Zählungen auch bei 440° gemacht. Die bei 340° und 440° gefundenen Streifenzahlen gibt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Einfluss der Temperatur auf die Refraktion von $HgBr_2$.

	Zahl der Interferenzstreifen bei 340° C	bei 440° C
	202·1	—
	202·0	—
	201·6	201·5
	202·0	201·6
Mittel	201·9 ± 0·2	$201{\cdot}5_5 \pm 0{\cdot}0_5$

Die Änderung von n^*-1 pro 100° Temperaturänderung überschreitet also nicht sicher die Fehlergrenze und ist jedenfalls kleiner als 0·3%.

Auch am HgJ_2 wurde eine Messung bei 440° versucht, die aber daran scheiterte, dass bei dieser Temperatur das Licht im Messrohr praktisch vollkommen absorbiert wurde. Da der HgJ_2-Dampf bei 340° durchsichtig ist, konnte dies nur daher rühren, dass bei 440° durch teilweise Dissoziation des HgJ_2 sich freier Joddampf im Messrohr gebildet hatte. Dies wird bestätigt durch die direkten Bestimmungen des Dissoziationsgrades von HgJ_2-Dampf (vgl. Abschn. 2).

4. Dispersion.

Die Messung und Berechnung erfolgte nach der in der 2. Mitt. ausführlich beschriebenen Methode. Ein Unterschied besteht nur in der Darstellung der Resultate, indem hier interpolierte Werte der Refraktion angegeben werden, welche runden Wellenlängenwerten entsprechen, während sich früher die Angaben auf runde Werte der Monochromatoreinstellung bezogen. In der Tabelle 4 sind die Werte für $(n^*-1)\cdot 10^6$ als Mittel aus einer Reihe von Zählungen angegeben. Die Abweichung der einzelnen Messung vom Mittel beträgt im ungünstigsten Fall, d. h. für extrem grosse oder kleine Wellenlängen, höchstens 0·1 bis 0·15% und ist für den mittleren untersuchten Spektrabezirk immer kleiner als 0·1%.

Aus Tabelle 4 ist zu ersehen, dass der Verlauf der Dispersion befriedigend mit Hilfe von eingliedrigen Formeln (vgl. die Zeichen-

Tabelle 4. Dispersion der Mercurihalogenide bei 340° C. $(n^*-1)\cdot 10^6$.

λ in mμ	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
					$HgCl_2$.						
Gem.	1630	1621	1614	1608	1604	1598	1593	1589	1584	1583	1580
Ber.	1630	1622	1615	1608	1603	1598	1593	1589	1585	1582	1579
					$HgBr_2$.						
Gem.	2133	2118	2105	2094	2086	2075	2068	2060	2052	2047	2042
Ber.	2133	2118	2105	2094	2083	2075	2066	2059	2053	2047	2042
					HgJ_2.						
Gem.	3117	3086	3060	3039	3023	3002	2987	2973	2958	2948	2942
Ber.	3116	3087	3062	3040	3020	3003	2987	2973	2961	2949	2939

erklärung in Mitt. 2) berechnet werden kann, in Tabelle 5 sind die betreffenden Konstanten C und λ_0, sowie die aus den Formeln sich ergebenden Werte von R für die D-Linie und $\lambda = \infty$ angegeben.

Tabelle 5. Konstanten der Dispersionsformeln der Mercurihalogenide, R_D und R_∞.

	$C\cdot 10^6$	$\lambda_0^2\cdot 10^{10}$ in cm^2	R	
			$\lambda = 589{\cdot}3$ mμ	$\lambda = \infty$
$HgCl_2$	1531	1·39	23·83	22·88
$HgBr_2$	1958	1·89	30·94	29·26
HgJ_2	2782	2·47	44·76	41·57

C. Diskussion der Resultate[1]).

Im folgenden soll auf Grund der hier mitgeteilten Molrefraktionen der dampfförmigen Mercurihalogenide die Frage geprüft werden, welche Änderungen der Refraktion bei der Bildung der betreffenden Moleküle aus freien gasförmigen Ionen stattfinden.

Tabelle 6. Dispersion von gelösten Alkalihalogeniden und Molrefraktion von Halogenionen.

	Cl^-	$NaCl$	Br^-	$LiBr$	J^-	NaJ
R_D	9·07		12·66		19·21	
$R_D - R_\infty$ . .		0·34		0·53		1·09
R_∞	8·73		12·13		18·12	

[1]) Ganz kurz sind die hier angeführten Resultate schon in der VII. Mitt. S. 516 von K. Fajans diskutiert worden.

Die für diese Diskussion verwendeten Werte der Molrefraktion freier gasförmiger Halogenionen (vgl. Tabelle 6) sind folgendermassen gewonnen worden.

Unter der Voraussetzung, dass die Refraktionen für die Ionen Cl^-, Br^-, J^- im gasförmigen Zustand nahe dieselben sind wie in unendlich verdünnter wässeriger Lösung[1]), werden dafür für die D-Linie (589·3 mμ) die in der Tabelle 6 und in den folgenden angegebenen Werte benutzt[2]). Die Dispersion der gelösten, also annähernd auch die der gasförmigen Halogenionen kann gleich gesetzt werden der Dispersion der betreffenden Li- oder Na-Salze in unendlich verdünnter Lösung, da die Li^+- bzw. Na^+-Ionen keinen merklichen Beitrag zur Dispersion liefern[3]). Somit ergeben sich mit Hilfe der aus den Dispersionsmessungen von A. HEYDWEILLER und seinen Schülern[3]) für verdünnte Lösungen von $NaCl$, $LiBr$, NaJ stammenden Werten von $R_D - R_\infty$ (Tabelle 6) die in den Tabellen angegebenen Refraktionen der Halogenionen für $\lambda = \infty$.

Für das freie gasförmige Hg^{2+} lässt sich kein Refraktionswert mit einiger Sicherheit angeben (vgl. dazu XXX, S. 132). Zwar folgt aus Refraktionsmessungen an wässerigen $Hg(ClO_4)_2$-Lösungen[4]) für die D-Linie für das gelöste Hg^{2+}-Ion der Wert 5·60. Wegen der starken Hydrolyse dieser Lösungen ist jedoch die angegebene Zahl ziemlich unsicher und auch der Unterschied zwischen gelöstem und freiem gasförmigem Hg^{2+}-Ion ist nicht bekannt.

Ein direkter Vergleich der gasförmigen HgX_2-Moleküle mit der Summe der gasförmigen Ionen ist also nicht durchführbar. Trotzdem lässt sich die aufgeworfene Frage indirekt beantworten, wenn man die Differenz $R_{HgX_2} - R_{2X^-}$ für die drei Halogenionen bildet. Bei allen Alkalihalogeniden und ebenso bei den gasförmigen Halogenwasserstoffen zeigt die analoge Differenz eine charakteristische Abstufung: sie wird beim Übergang vom Chlorid zum Jodid negativer.

[1]) Vgl. K. FAJANS und G. JOOS (I), sowie K. FAJANS (XXX, Tab. 3). [2]) Sie ergeben sich für 25° aus neueren Messungen (vgl. Tabelle 2 der XXI. Mitt. von K. FAJANS, P. HÖLEMANN und Z. SHIBATA) an Lösungen von $NaCl$, $NaBr$, KCl, KBr, KJ unter der Annahme von FAJANS und JOOS, dass in Lösung $R_{Na^+} = 0·200$ ist. [3]) So ist die Dispersion von $NaCl$ und $LiCl$ in verdünnter Lösung praktisch identisch. Vgl. A. HEYDWEILLER, Physikal. Z. **26**, 526. 1925, Tabelle 9, S. 541. Unter Dispersion ist hier die absolute Änderung der Molrefraktion mit der Wellenlänge verstanden. [4]) Nach Messungen von W. GEFFCKEN (XI), vgl. auch K. FAJANS (VII, S. 517, Fussnote 2).

Tabelle 7. $\Delta R = R_{KX} - R_{X^-}$.

λ	589·3 mμ			∞		
Kristall	R_{KX}	R_{X^-}	ΔR	R_{KX}	R_{X^-}	ΔR
KCl	10·83	9·07	1·76	10·55	8·73	1·82
KBr	13·91	12·66	1·25	13·37	12·13	1·24
KJ	19·80	19·21	0·59	18·78	18·12	0·66

Als Beispiel seien in den Tabellen 7 und 8 die Zahlen für kristallisierte Kaliumhalogenide[1]) und gasförmige Halogenwasserstoffe[2]) wiedergegeben. Bei Gültigkeit der Additivität der Ionenrefraktionen würden die ΔR-Werte in den letzten Kolonnen die Refraktion des Kations in der Verbindung darstellen und müssten konstant sein.

Tabelle 8. $\Delta R = R_{HX} - R_{X^-}$.

λ	589·3 mμ			∞		
Gas	R_{HX}	R_{X^-}	ΔR	R_{HX}	R_{X^-}	ΔR
HCl	6·67	9·07	− 2·40	6·51	8·73	− 2·22
HBr	9·14	12·66	− 3·52	8·87	12·13	− 3·26
HJ	13·74	19·21	− 5·47	13·21	18·12	− 4·91

Dass sie in Wirklichkeit von $\overset{-}{Cl}$ zu $\overset{-}{J}$ negativer werden, wurde von Fajans und Joos so erklärt, dass die Kationen auf die Anionen eine die Refraktion vermindernde Wirkung ausüben, deren Betrag für gleiches Kation mit steigender Deformierbarkeit (Refraktion) des Anions und für verschiedene Kationen mit zunehmender Feldwirkung des Kations wächst (vgl. Mitt. 1, S. 105),

Das Verhalten der Quecksilberhalogenide zeigt Tabelle 9 für die *D*-Linie und unendlich lange Wellen. Die Zahlen für $\lambda = \infty$ sind vom theoretischen Standpunkt aus besser vergleichbar als diejenigen für die *D*-Linie, weil der Einfluss der Dispersion ausgeschaltet ist. Wie ersichtlich ändern sich die Werte ΔR vom Chlorid zum Jodid ziemlich wenig und zeigen, im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden und Halogenwasserstoffen, keinen systematischen Gang.

---

[1]) Die Werte für die Brechungsindices wurden den Arbeiten von O. Fuchs und K. L. Wolf (Z. Physik **46**, 513. 1928) und Z. Gyulai (Z. Physik **46**, 80. 1928) entnommen. Vgl. auch die XVI. Mitt. von P. Wulff und H. Heigl. [2]) C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. (A) **213**, 1. 1913.

Tabelle 9. $\Delta R = R_{HgX_2} - R_{2X^-}$.

λ	589·3 mμ			∞		
Dampf	R_{HgX_2}	R_{2X^-}	ΔR	R_{HgX_2}	R_{2X^-}	ΔR
$HgCl_2$	23·83	18·14	5·69	22·88	17·46	5·42
$HgBr_2$	30·94	25·32	5·62	29·26	24·26	5·00
HgJ_2	44·76	38·42	6·34	41·57	36·24	5·33

Für die Dispersion lässt sich ein ähnlicher Vergleich anstellen wie für die Refraktion. Als Mass für die Dispersion ist die Grösse $D = R_{H\gamma} - H_{H\alpha}$ gewählt.

Die Tabelle 10 zeigt die für alle kristallisierten Alkalihalogenide[1]) und auch für die gasförmigen Halogenwasserstoffe[1]) geltende Gesetzmässigkeit: Die Differenz ΔD zwischen Kristall bzw. Molekül und Halogenion wird auch für die Dispersion vom Chlorid zum Jodid negativer.

Tabelle 10. Dispersion $D = R_{H\gamma} - R_{H\alpha}$.

	D_{MX}	D_{X^-}	ΔD
KCl	0·33	0·37	−0·04
KBr	0·58	0·71	−0·13
KJ	1·13	1·46	−0·33
HCl	0·17	0·37	−0·20
HBr	0·30	0·71	−0·41
HJ	0·60	1·46	−0·86

Tabelle 11. Dispersion $D = R_{H\gamma} - R_{H\alpha}$.

	D_{HgX_2}	D_{2X^-}	ΔD
$HgCl_2$	1·06	0·74	+0·32
$HgBr_2$	1·92	1·42	+0·50
HgJ_2	3·75	2·92	+0·83

Das entsprechende Verhalten der Mercurihalogenide ist in Tabelle 11 angegeben. Die Differenz zwischen der Dispersion von Molekül und $2\,X^-$ zeigt auch bei den Mercurihalogeniden einen systematischen Gang, doch werden hier, im Gegensatz zu dem Verhalten der Alkalihalogenide und Halogenwasserstoffe, die ΔD-Werte vom Chlorid zum

[1]) Die Zahlen ergeben sich aus folgenden, zum Teil durch Interpolation erhaltenen Refraktionswerten (vgl. die zitierten Arbeiten):

	KCl	KBr	KJ	HCl	HBr	HJ
$R_{H\gamma}$	11·12	14·37	20·70	6·81	9·39	14·23
$R_{H\alpha}$	10·79	13·79	19·57	6·64	9·09	13·63

Wegen der Werte von D_{X^-} vgl. S. 183, Fussnote 3.

Jodid positiver. Die gemessenen Dispersionen sind auffallend gross und übersteigen wesentlich die Werte für die freien Halogenionen. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Verhalten mit der Nicht-Edelgasähnlichkeit des Hg^{2+} zusammenhängt (vgl. XXX, Kap. VI).

D. Zusammenfassung.

1. Die Refraktion und Dispersion von $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 im Dampfzustand wurden bei einer Temperatur von 340° C untersucht. Eine Messung bei 440° an $HgBr_2$ ergab, dass ein etwaiger Temperatureinfluss auf die Refraktion kleiner als 0·003 %/Grad ist.

2. Die Molrefraktionen der Mercurihalogenide setzen sich nicht additiv aus den Refraktionen der freien gasförmigen Ionen zusammen. Die beobachteten Abweichungen von der Additivität gehorchen nicht den von Fajans und Joos (I) für die Halogenwasserstoffe und die Alkalihalogenide festgestellten Gesetzmässigkeiten. Analoges gilt für die Moldispersionen. Dies dürfte mit der Nicht-Edelgasähnlichkeit des Hg^{2+}-Ions in Zusammenhang stehen.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans sagen wir für die Anregung zu dieser Arbeit und das ihr entgegengebrachte Interesse unseren ergebensten Dank. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erlaubt sich der eine von uns (M. A. Bredig) für die Erteilung eines Forschungsstipendiums verbindlichst zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Refraktion und Dispersion von dampfförmigem Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid im sichtbaren Gebiet.

4. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen[1]).

Von

M. A. Bredig und F. K. V. Koch.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 33.)

Dampfförmiges Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid wurden zur Messung als Beispiele von Molekülen mit edelgasähnlichem Kation und Anionen verschiedener Deformierbarkeit herangezogen[2]). Wegen der Resultate vergleiche die Zusammenfassung.

A. Experimenteller Teil.

1. Methodisches zur Messung der Refraktion bei 546·1 mμ.

Die verwendete interferometrische Apparatur, sowie die Methoden der Messung sind dieselben, wie sie in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel beschrieben sind. Zur Ermittlung der Refraktion für $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ wurden die Interferenzstreifen während des vorsichtigen Verdampfens der Substanz gezählt, da die Kondensationsgeschwindigkeit beider untersuchter Substanzen zu klein war, als dass eine Zählung der Streifen auch während der Kondensation möglich gewesen wäre. Alle Messungen mussten, wie bei Wüst und Reindel, bei Nacht ausgeführt werden[3]).

Vor Beginn jeder Streifenzählung wurde der Seitenansatz des Versuchsrohres (A in Fig. 1), in welchem die Substanz nach dem Verdampfen jeweils kondensiert wurde, mit flüssiger Luft gekühlt.

Beim Entfernen der Kühlung zu Beginn einer jeden Streifenzählung und Erwärmen der Substanz auf Zimmertemperatur erfolgte immer eine geringe Verschiebung der Streifen um etwa 0·5 bis 2 Streifen (vgl. S. 189, 197).

---

[1]) Zugleich XXXIII. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Wegen Literaturangaben vgl. die 1. Mitt. von K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934. Die verwendeten Abkürzungen sind in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel S. 155 zusammengestellt. [2]) Die hier beschriebenen Messungen sind im Sommersemester 1928 ausgeführt worden. [3]) Vgl. aber den Anhang zu dieser Arbeit.

2. Darstellung der Substanzen.

Die Darstellung der Substanzen erfolgte nach Angaben von W. Biltz und T. Voigt[1]) aus reinstem Aluminium der Lautawerke[2]) (mindestens 99·5%ig) und trockenem Chlorwasserstoff bzw. elementarem Brom (Merck, für Analyse). Die im Kohlensäurestrom sublimierten bzw. destillierten, nahezu rein weissen Präparate waren ohne Rückstand verdampfbar und vollkommen in Wasser löslich. Die wässerige Lösung ergab mit Rhodankalium nur einen Stich ins Rötliche und mit Ammoniak und Ammonsulfid eine völlig farblose Fällung.

3. Füllung des Rohres.

Da die Substanzen äusserst hygroskopisch sind, wurde von einem Einwiegen in das Interferometerrohr abgesehen. Vielmehr geschah die Füllung desselben in folgender Weise (Fig. 1): An das Ansatzrohr A des Interferometerrohres wurde vor jeder neuen Füllung das ebenfalls aus Quarz bestehende Rohr D mit der Einschnürung E angeschmolzen. Das ganze Rohr mit Ansatz A und D wurde zur Entfernung von Wasser bei Ölpumpenvakuum (etwa 3 bis 4 mm) mit einer Gebläseflamme ausgeheizt, abgekühlt und mit trockener Kohlensäure gefüllt. Hierauf wurde durch ein bei O in das Rohr D eingeführtes dünneres Röhrchen von der im Vorratsgefäss V befindlichen Substanz im trocknen CO_2-Strom eine geeignete Menge (etwa 0·5 g) nach 1 destilliert, und, nach völliger Abkühlung im CO_2-Strom und Entfernung von V, bei O sofort die Zuleitung zur Hg-Strahlpumpe angeschlossen. Das Ganze wurde auf mindestens $^1/_{100}$ mm Hg evakuiert und nochmals alles, bis auf die kleine Knickstelle 1, wo jetzt die Substanz sass, ausgeheizt, um noch etwaige letzte Spuren von Wasser zu entfernen.

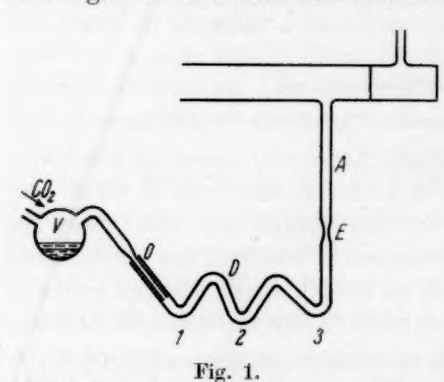


Fig. 1.
Vorrichtung zum Einfüllen der Substanz.

Darauf wurde die Substanz unter Absperren der Pumpenzuleitung im Hochvakuum nacheinander nach 2, 3 und schliesslich nach A

---

[1]) W. Biltz und T. Voigt, Z. anorg. Ch. **126**, 44. 1923. [2]) Die Lautawerke stellten uns in dankenswerter Weise eine ausreichende Menge zur Verfügung.

sublimiert; vor der letzten Stufe wurde noch einmal ausgepumpt, um eventuell doch noch gebildete Spuren gasförmiger Zersetzungsprodukte wie HCl oder HBr zu entfernen. Nachdem die Substanz bei A sich rein weiss kondensiert hatte, wurde nach kurzem weiteren Pumpen im Hochvakuum von etwa $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ mm Hg bei E abgeschmolzen. Die Menge wurde durch Abschätzen möglichst so gewählt, dass etwa 200 bis 400 Streifen zu zählen waren.

4. Bestimmung der Dichte.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte, ähnlich wie in der 2. Mitt. beschrieben, durch Ermittlung der Substanzmenge und des Volumens des Interferometerrohres nach Beendigung der Messungen an jeder Füllung. Zur Mengenbestimmung (Auflösung in Wasser und gravimetrische Halogenbestimmung) wurde die Substanz vor Öffnung des Rohres nach dem dem Ansatz A (vgl. Fig. 1) entgegengestzten Rohrende sublimiert, dann wurde nach gutem Kühlen der Kondensationsstelle mit flüssiger Luft eine etwa 2 bis 3 cm lange Spitze von dem Rohransatz A abgesprengt und destilliertes Wasser eingefüllt. Um eine völlige Absorption von etwa entstandenem Halogenwasserstoff zu erreichen, wurde das Wasser erst nach Schliessung des Ansatzes A durch einen Gummischlauch vorsichtig mit dem Aluminiumhalogenid in Berührung gebracht und geschüttelt. In der filtrierten, mit HNO_3 angesäuerten Lösung wurde das Halogen in bekannter Weise gravimetrisch bestimmt.

Die Volumenbestimmung erfolgte durch Füllen des Rohres und der abgesprengten Rohrspitze mit einem gemessenen Wasservolumen aus geeichter Bürette. Der Fehler beträgt etwa $\pm 0{\cdot}05\,\%$.

Wegen aller übrigen experimentellen Einzelheiten sei auf die 2. Mitt. verwiesen.

B. Ergebnisse der Messungen.

1. Refraktion bei $\lambda = 546{\cdot}1\ \text{m}\mu$.

Die Resultate der Refraktions- und Dispersionsmessungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Über die Bedeutung der einzelnen Spalten vergleiche die 3. Mitt., Tabelle 1. Durch die schon S. 187 erwähnte Verschiebung der Streifen beim Erwärmen der abgekühlten Substanz auf Zimmertemperatur wird natürlich eine gewisse Unsicherheit in $(n^*-1)\cdot 10^6$ hervorgerufen, deren obere Grenze sich für den Fall ergibt, dass die verdampfende Verunreinigung durch die Analyse überhaupt nicht erfasst wird. Sie beträgt im Höchstfall

beim Al_2Cl_6[1]) 0·3 % und beim Al_2Br_6[1]) 0·5 %. Falls aber, wie es wahrscheinlich ist, die Verunreinigung aus HCl oder Cl_2 bzw. HBr oder Br_2 bestanden hat, wird der Fehler bedeutend geringer, denn ein Teil der die Streifenverschiebung bedingenden Substanz wird dann durch die Analyse erfasst.

Tabelle 1. Refraktion von Al_2Cl_6 und Al_2Br_6 für $\lambda = 546·1$ mμ.

Dampf	M von $^1/_2\,Al_2X_6$	t^0	Zahl der Einwaagen	G	N	Zahl der Messungen	$(n^*-1)\cdot 10^6$ für $^1/_2\,Al_2X_6$	$^1/_2 R_{Al_2X_6}$
Al_2Cl_6	133·35	230	3	0·11—0·29	180—460	10	1563 ± 5	23·35
Al_2Br_6	266·73	300	4	0·14—0·37	165—430	13	2200 ± 10	32·86

2. Dispersion.

Über den Verlauf der Messungen gilt das in Mitt. 2, S. 163 Gesagte. Die entsprechenden Daten sind aus Tabelle 2 und 3 zu ersehen. Die in der Tabelle 4 für R_D und R_∞ angegebenen Werte sind mit Hilfe dieser Dispersionsformeln berechnet worden.

Tabelle 2. Dispersion von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid. $(n^*-1)\cdot 10^6$.

λ in mμ	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
					$^1/_2\,Al_2Cl_6$.						
Gemessen	1578	1571	1567	1563	1560	1555	1553	1549	1546	1544	1544
Berechnet	1577	1571	1566	1562	1559	1555	1552	1550	1547	1545	1544
					$^1/_2\,Al_2Br_6$.						
Gemessen	2231	2219	2209	2201	2195	2188	2182	2177	2172	2169	2164
Berechnet	2230	2219	2210	2202	2195	2188	2182	2177	2172	2168	2164

Tabelle 3. Konstanten der Dispersionsformeln für Al_2Cl_6 und Al_2Br_6.

	$C\cdot 10^6$	$\lambda_0^2\cdot 10^{10}$ in cm²
$^1/_2\,Al_2Cl_6$	1511	0·96
$^1/_2\,Al_2Br_6$	2102	1·32

[1]) Auf Grund einer Reihe älterer Messungen (vgl. deren Diskussion bei WINDISCH, Bestimmung des Molekulargewichts, Springer, Berlin 1892, sowie ABEGG, Handbuch, Bd. III) sind die Aluminiumhalogenide bis zu etwa 600° C zu Doppelmolekülen assoziiert.

3. Versuch zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

Da eine eventuell doch vorhandene thermische Dissoziation der Aluminiumhalogenide einen Temperaturkoeffizienten der Refraktion zur Folge haben könnte, wurden in dieser Richtung Versuche unternommen, die jedoch ergebnislos verliefen.

Beim Al_2Cl_6 zeigte zwar eine Rohrfüllung mit 293·5 Streifen bei $t = 220°$ eine Abnahme um etwa 2 Streifen bei einer Zählung bei 410°. Doch besteht der Verdacht, dass diese Abnahme der Streifenzahl von einer Reaktion der Substanz mit der Gefässwand herrühren könnte, da sich nach dem Versuch eine starke Trübung der Abschlussplättchen am Messrohr bemerkbar machte. Die gleichen Erfahrungen wurden beim Al_2Br_6 gemacht. Eine Füllung mit 260·3 Streifen (im Mittel) bei 300° ergab 258·7 Streifen bei 400° und nach dem Abkühlen des Ofens wieder auf 300° 257·5 Streifen, so dass über einen eventuell vorhandenen Temperaturkoeffizienten der Refraktion keine Aussage gemacht werden kann.

C. Diskussion der Resultate[1]).

Es sei in Tabelle 4 der Vergleich der Molrefraktion der Aluminiumhalogenide (3. Spalte) mit der Summe (4. Spalte) der Refraktionsäquivalente[2]) der freien gasförmigen Ionen Al^{3+} und 3 Cl^- bzw. 3 Br^- durchgeführt. In der 6. Spalte ist die sich daraus ergebende Änderung ΔR der Refraktion bei der Bildung der Moleküle aus den Ionen pro 1 Halogenion angegeben. Man erkennt, dass, wie es nach den Erfahrungen mit anderen edelgasähnlichen Ionen (vgl. 3. Mitt., Tabelle 7 und 8) zu erwarten war, ΔR mit steigender Deformierbarkeit des Anions, d. h. vom Chlorid zum Bromid, negativer wird.

Tabelle 4. Änderung der Refraktion bei der Bildung dampfförmiger Moleküle aus gasförmigen Ionen.

λ	Substanz	$\frac{1}{2} R_{Al_2X_6}$	$R_{Al^{3+}} + 3 R_{X^-}$	$R_{\text{Molek.}} - R_{\text{Ionen}}$	ΔR pro 1 Halogenion
589 mμ	Al_2Cl_6	23·22	27·38	− 4·16	− 1·39
	Al_2Br_6	32·65	38·15	− 5·50	− 1·83
∞	Al_2Cl_6	22·57	26·36	− 3·79	− 1·26
	Al_2Br_6	31·41	36·56	− 5·15	− 1·72

Weiterhin ordnen sich diese Änderungen ΔR der Refraktion qualitativ auch in die Reihe der entsprechenden Werte für die Halogen-

[1]) Vgl. auch die kurze Erwähnung dieser Resultate durch K. Fajans (VII) S. 517. [2]) Die Werte für Cl^- und Br^- sind der 3. Mitt. (Tabelle 6) entnommen, für Al^{3+} gilt $R_D = R_\infty = 0·17$ (vgl. I, Tabelle 4), da seine Dispersion vernachlässigbar ist.

verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen steigender Ladung ein (vgl. Tabelle 5). Ein näherer quantitativer Vergleich dieser Werte wäre indessen verfrüht, denn die Refraktionswerte der Verbindungen beziehen sich nicht auf den gleichen Zustand. Bei den *Na*-Halogeniden handelt es sich um die festen Salze, bei den *Si*-Verbindungen um Flüssigkeiten und bei den *Al*-Halogeniden um Doppelmoleküle im Dampfzustand.

Tabelle 5. Änderung der Refraktion bei der Bildung der Verbindungen aus freien gasförmigen Ionen[1]).
ΔR pro 1 Halogen ($\lambda = 589{\cdot}3$ mμ).

	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
Cl^-	− 1·05	?	− 1·39	− 1·94
Br^-	− 1·55	?	− 1·83	− 2·44

D. Zusammenfassung.

1. Die Refraktion und Dispersion von Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumbromid im Dampfzustand wurden bei etwa 230° bzw. 300° gemessen.

2. Die Verminderung der Refraktion bei der Bildung der Moleküle aus freien, gasförmigen Ionen nimmt, analog wie bei anderen Verbindungen mit edelgasähnlichem Kation, mit steigender Deformierbarkeit der Halogene, d. h. vom Chlorid zum Bromid zu und ordnet sich auch in die Werte für den entsprechenden Effekt bei anderen Kationen vom Neontypus ein.

Anhang.

Erschütterungsfreie Aufstellung des Interferometers.

Wie in den Mitteilungen 2 bis 3 und der vorliegenden wiederholt erwähnt wurde, war man bisher gezwungen, die Zählung der Interferenzstreifen bei Nacht auszuführen, da das benutzte Interferometer nach Zehnder gegen Erschütterungen äusserst empfindlich ist. Es ist uns nach Abschluss unserer Versuche gelungen, die Apparatur

[1]) Bei der Berechnung von ΔR sind folgende Molrefraktionen benutzt worden: Na^+ (gasförmig) $= 0{\cdot}50$, $Si^{4+} = 0{\cdot}12$, $NaCl_{\text{fest}} = 8{\cdot}52$ (vgl. I), $NaBr_{\text{fest}} = 11{\cdot}61$ (vgl. P. Wulff und D. Schaller, XXVII), $SiCl_4 = 28{\cdot}64$, $SiBr_4 = 40{\cdot}78$. Beide flüssig, vgl. 1. Mitt. Tab. 12. Für dampfförmiges $SiCl_4$ ist $R_D = 29{\cdot}01$ (vgl. P. Hölemann und H. Goldschmidt, 6. Mitt., Tabelle 6), damit ergäbe sich in der obigen Tabelle $\Delta R = -1{\cdot}85$.

genügend unempfindlich gegen Stösse aufzustellen, um, wie zuerst die in der folgenden 5. Mitt. von F. K. V. Koch und H. Kohner zu beschreibenden Versuche gezeigt haben, das Arbeiten bei Tag zu ermöglichen. Dazu wurde der unabhängig vom Fundament des Hauses in die Erde eingelassene Betonblock (vgl. 2. Mitt., S. 159) mit einer etwa 20 cm hohen Sägemehlschicht bedeckt, darauf kam eine 2 cm dicke Marmorplatte und auf diese vier Lagen von 2 cm dickem Filz. Auf den Filz wurde an Ort und Stelle ein 20 cm dicker Betonblock aufgegossen, auf welchen nun die Apparatur aufgebaut wurde (vgl. dazu Fig. 1 in der 1. Mitt. von K. Fajans S. 111).

Herrn Prof. Dr. K. Fajans möchten wir für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Gewährung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (M. A. Bredig) vielmals danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Refraktion und Dispersion von dampfförmigem Aluminiumjodid im sichtbaren Gebiet.

5. Mitteilung über Refraktion und Dispersion an Gasen und Dämpfen[1]).

Von

F. K. V. Koch und H. Kohner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 33.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von Al_2Cl_6 und Al_2Br_6 (vgl. 4. Mitt.) wurde die Refraktion und Dispersion von Al_2J_6 gemessen[2]). Wegen der Resultate vergleiche die Zusammenfassung.

A. Experimentelles.

1. Verbesserung der Apparatur.

Im Anhang zur voranstehenden Mitt. 4 von M. A. Bredig und F. K. V. Koch wurde eine neue Aufstellung der Apparatur beschrieben, welche genügend erschütterungsfrei war, um Messungen am Tage zu ermöglichen.

Trotz dieser Verbesserung waren die ausgeführten Messungen zunächst noch recht zeitraubend, denn erstens dauerte es, wie früher erwähnt, oft mehrere Stunden, bis nach dem Konstantwerden der Zimmer- und Ofentemperatur die Wanderung der Interferenzstreifen zur Ruhe kam, zweitens setzte bei höheren Temperaturen nach dem durch die Verdampfung der Substanz bedingten Hauptgang eine regelmässige, etwa 2 Stunden andauernde Wanderung der Streifen ein. Der Grund für diese zweite Erscheinung lag in einer geringfügigen Wärmeausstrahlung des elektrischen Handofens, der zur Verdampfung der Substanz diente; die schädliche Wirkung der durch diese Ausstrahlung bedingten Erwärmung des darunterliegenden Betonblockes konnte zunächst durch provisorische Abschirmung der Ofenstrahlung beseitigt werden[3]).

Die Ursache für die vor Beginn der Messung auftretenden Gänge wurde hingegen in der Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten der die Interferometerspiegel tragenden Stahlschiene und ihrer Beton-

[1]) Zugleich XXXIV. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Wegen Literaturangaben vgl. die 1. Mitt. von K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934. Die verwendeten Abkürzungen sind in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel S. 155 zusammengestellt. [2]) Die hier beschriebenen Messungen sind im Wintersemester 1928/29 ausgeführt worden. [3]) Näheres vgl. die 6. Mitt. von P. Hölemann und H. Goldschmidt.

unterlage vermutet. Denn es erschien nicht unwahrscheinlich, dass die dadurch beim Anheizen des Zimmers auf die Versuchstemperatur entstehenden Spannungen sich erst allmählich ausgleichen. Diese Annahme bestätigte sich auch. Nach vielen sehr zeitraubenden Versuchen erwies sich die folgende Aufstellung als geeignet: Von den beiden, an einem Ende der Schiene befindlichen Stahlklötzen (siehe 2. Mitt., S. 160) wurde der eine auf der Betonplatte festgekittet, der zweite und der am anderen Ende befindliche Fuss auf Kugellager gesetzt. Die Stahlklötze (*a* in Fig. 1) wurden auf der oberen Fläche mit zwei Führungsrinnen *c* versehen und mittels dreier Stahlkugeln wurde eine in der Längsrichtung der Schiene frei verschiebbare Stahlplatte *b* aufgesetzt, so dass der augenblickliche Ausgleich der Längsausdehnung der Schiene gewährleistet war. Mit dieser Aufstellung konnte meistens 1 bis 2 Stunden nach Konstantwerden der Temperaturen mit der Messung begonnen werden.

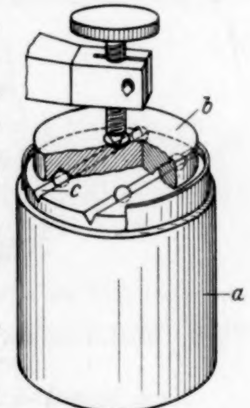


Fig. 1. Kugellager für die Interferometerschienen.

Das wiederholte Auswechseln der Schienenunterlagen war im allgemeinen mit einer Neueinstellung der Interferenzstreifen verbunden, und es wurde deshalb nach einer Methode gesucht, die eine möglichst rasche Auffindung der Streifen gestattet. Es stellte sich heraus, dass es dabei viel weniger auf die Parallelität der vier Interferometerspiegel als auf die der beiden interferierenden Strahlen ankommt. Letztere lässt sich durch Beobachtung der beiden Spaltbilder mit einem Fernrohr leicht erreichen. Falls die Bilder infolge nichtparallelen Strahlenverlaufes nicht im Fernrohr zusammenfielen, wurden sie durch geeignete Drehung des vor dem Beobachtungsfernrohr befindlichen Spiegels (S_4 in Fig. 2 der 2. Mitt.) zur Deckung gebracht. Dann liessen sich die Interferenzstreifen verhältnismässig leicht durch Drehen der Fussschrauben der Interferometerschiene auffinden. Ihre Lage und Breite wurde durch Drehen des Spiegels S_4 verändert, ihre Scharfeinstellung hingegen durch Betätigung der den Gangunterschied beeinflussenden Seiten- oder Tiefenschrauben[1]) bewirkt.

[1]) Vgl. die Beschreibung des Interferometers bei L. ZEHNDER, Z. Instr. **11**, 275. 1891.

2. Darstellung und Einfüllung der Substanz.

Zur Darstellung von Al_2J_6 wurde die in Fig. 2 abgebildete Quarzapparatur benutzt. In einem Destillierkolben, an den auf der einen Seite ein U-Rohr (*a* in Fig. 2), auf der anderen der Seitenansatz des Messrohres (*A*) angeschmolzen war, wurde reinstes Aluminium (siehe 4. Mitt.) und doppelt sublimiertes Jod von Merck in trockenem CO_2-Strom zur Reaktion gebracht. Die von W. Biltz[1]) beobachtete Abscheidung von Jod trat nur dann ein, wenn in die Ableitung des CO_2-Stromes hinter *c* kein genügend grosses Gefäss eingeschaltet wurde, so dass durch den bei der Abkühlung der Al_2J_6-Dämpfe entstehenden Unterdruck Luft zurückgesaugt werden konnte, mit welcher Al_2J_6 unter Jodabspaltung reagiert. Bei vorsichtigem Arbeiten konnte eine Jodabscheidung nicht wahrgenommen werden.

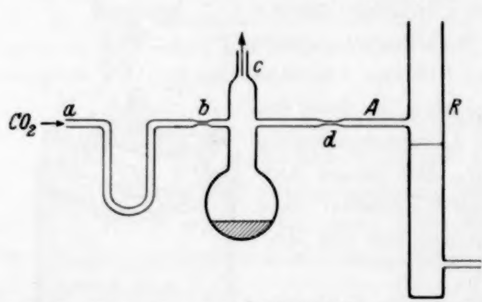


Fig. 2. Darstellung und Einfüllung von Al_2J_6.

Nach beendeter Reaktion wurde der Kolben bei *c* zugeschmolzen, bei *a* Hochvakuum angelegt und gleichzeitig das U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt. Beim Erwärmen des Kolbens destilliert der grösste Teil des überschüssigen Jods, sowie eine kleine Menge leicht flüchtiger, gefärbter Verbindungen in das gekühlte U-Rohr. Das Seitenrohr *A* wurde während dieser Zeit auf etwa 500° geheizt, um zu verhüten, dass leicht flüchtige Verunreinigungen in dieses destillieren konnten, die sich daraus nur mit grösster Schwierigkeit hätten wieder entfernen lassen. Nachdem der Druck etwa $^1/_2$ Stunde lang etwa 0·003 mm betragen hatte, wurde im Hochvakuum bei *b* abgeschmolzen, eine geschätzte Menge des weissen Al_2J_6 hinter die Verengung *d* destilliert und bei *d* abgeschmolzen, nachdem die Kugel des Kolbens eine Zeitlang mit flüssiger Luft gekühlt war. Letzteres erwies sich als unbedingt notwendig, denn ohne diese Massnahme kam nach dem Abschmelzen, beim Eintauchen des Ansatzrohres *A* in flüssige Luft, an der gekühlten Stelle stets ein leichter, aber deutlich wahrnehmbarer Beschlag zum Vorschein, der höchstwahrschein-

[1]) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **126**, 44. 1923.

lich von kleinen Mengen Jod herrührte, die von der Substanz hartnäckig festgehalten werden und erst beim Kühlen der Vorlage bei der Temperatur der flüssigen Luft herausdestillieren. Die Streifenwanderung, die im Interferometer beim Wegnehmen der flüssigen Luft bei sämtlichen Aluminiumhalogeniden zu beobachten war und beim Al_2J_6 bis zu 0·5 Streifen betrug, wird daher wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen sein[1]).

Das Gewicht der Substanz wurde, ähnlich wie in der 4. Mitt. von Bredig und Koch, durch nachträgliche gravimetrische Halogenbestimmung des Rohrinhaltes festgestellt.

B. Ergebnisse der Messungen.

Die Ergebnisse sind in der in Mitt. 3, S. 179 erläuterten Weise zusammengestellt. Die Dispersionsmessung ergab die in Tabelle 2 angeführten Werte, deren relativ grossen Abweichungen von der Formel[2])

$$(n^* - 1) = \frac{3357 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 1{\cdot}71 \cdot 10^{-10}}$$

keine ausgesprochene Regelmässigkeit zeigen und zum Teil jedenfalls Streufehler darstellen. Die sich aus der Formel ergebenden Werte von R_D und R_∞ sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1. Refraktion des dampfförmigen Aluminiumjodids bei $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

M von $^1/_2\,Al_2J_6$	t^0	Zahl der Einwaagen	G	N	Zahl der Messungen	$(n^*-1)\cdot 10^6$ für $^1/_2\,Al_2J_6$	$^1/_2\,R_{Al_2J_6}$
407·73	380	3	0·24 – 0·29	315 – 380	12	3558 ± 6	53·16

Tabelle 2. Dispersion von $^1/_2\,Al_2J_6$. $(n^*-1)\cdot 10^6$.

λ in mμ	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
Gemessen . .	3605	3586	3576	3550	3535	3521	3508	3498	3494	3493
Berechnet . .	3603	3584	3566	3551	3537	3525	3513	3503	3494	3486
Δ	+ 2	+ 2	+ 10	− 1	− 2	− 4	− 5	− 5	0	+ 7

C. Diskussion der Resultate.

In Ergänzung der Tabelle 4 der 4. Mitt. sei in Tabelle 3 der Vergleich der Differenzen

$$\Delta R = {}^1/_2\,R_{Al_2X_6} - (R_{Al^{3+}} + 3\,R_{X^-})$$

[1]) Vgl. 4. Mitt., S. 187. [2]) λ wird in Zentimeter ausgedrückt.

auf das Aluminiumjodid ausgedehnt. Den Wert für R_{J^-} entnehmen wir der 3. Mitt. (Tabelle 6).

Tabelle 3. Änderung der Refraktion bei der Bildung dampfförmiger Moleküle aus gasförmigen Ionen.

λ	589·3 $m\mu$			∞		
Substanz	$^1/_2 R_{Al_2X_6}$	$R_{Al^{3+}} + 3 R_{X^-}$	ΔR	$^1/_2 R_{Al_2X_6}$	$R_{Al^{3+}} + 3 R_{X^-}$	ΔR
Al_2Cl_6 . . .	23·22	27·38	− 4·16	22·57	26·36	− 3·79
Al_2Br_6 . . .	32·65	38·15	− 5·50	31·41	36·56	− 5·15
Al_2J_6	52·68	57·80	− 5·12	50·24	54·53	− 4·29

Während, wie von Bredig und Koch hervorgehoben wurde, beim Übergang von Chlorid zum Bromid ΔR, in Analogie zu den Alkalihalogeniden und Halogenwasserstoffen, negativer wird, fällt das Jodid, ähnlich wie dies beim HgJ_2 der Fall war, ganz aus der Reihe heraus. Bei der D-Linie könnte man den Grund in der starken Dispersion des Aluminiumjodids suchen, für $\lambda = \infty$ ist jedoch diese Anomalie bei einem edelgasähnlichen Kation auffallend und kann vielleicht mit der polymeren Zusammensetzung der Aluminiumhalogenide oder mit einer Überlagerung homöopolarer Kraftwirkungen zusammenhängen (vgl. dazu auch K. Fajans, VII, S. 510 und XXX, S. 151).

D. Zusammenfassung.

1. Durch Verbesserungen der Apparatur wurde eine leichtere Einstellung konstanter Interferenzstreifen erreicht.

2. Die Verminderung der Refraktion bei der Bildung des Moleküls von Al_2J_6 aus freien gasförmigen Ionen ist kleiner, als auf Grund des Verhaltens von Al_2Cl_6 und Al_2Br_6 und der von Fajans und Mitarbeitern für zahlreiche Halogenide bestätigten Gesetzmässigkeiten zu erwarten wäre. Möglicherweise ist dafür der relativ komplizierte Bau der Doppelmoleküle verantwortlich zu machen.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans sprechen wir für die Anregung zu dieser Arbeit und das ihr entgegengebrachte freundliche Interesse unseren besten Dank aus. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns (H. Kohner) ergebenst für die Erteilung eines Forschungsstipendiums, das ihm die Ausführung der Arbeit möglich gemacht hat.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Refraktion und Dispersion einiger dampfförmiger Halogenide von Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems im sichtbaren Gebiet[1]).

6. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen[2]).

Von

P. Hölemann und **H. Goldschmidt.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 33.)

Es werden einige Verbesserungen der in den früheren Mitteilungen[3]) beschriebenen interferometrischen Apparatur angegeben. Zur Kontrolle früherer Messungen wurden die Refraktionen von Wasserdampf und $HgCl_2$ gemessen. Von Halogeniden der Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems wurden CCl_4, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$[4]) und SnJ_4 untersucht. Wegen der Resultate vergleiche die Zusammenfassung.

A. Experimentelles.

1. Apparative Verbesserungen.

Über den Aufbau und die Anordnung des verwendeten Interferometers nach Zehnder geben die vorangehenden Arbeiten Auskunft. Als störend hatten sich bei ihnen noch Verschiebungen des Nullpunktes des Interferenzstreifensystems bemerkbar gemacht, die zwar verhältnismässig regelmässig, aber von langer Dauer waren. Es liess sich durch Versuche, die gemeinsam mit Herrn Dr. Kohner ausgeführt wurden[5]), nachweisen, dass diese Verschiebungen hauptsächlich auf die Wärmestrahlung des kleinen Handofens O_2 (Fig. 1) zurückzuführen waren, der zum Verdampfen der Substanz diente. Es wurde daher der Schlitz S im Betonblock, in den der Seitenansatz A des Messrohres R hineinragte, mit einem doppelwandigen Kupfermantel M ausgekleidet, der dauernd von Kühlwasser durchflossen war.

---

[1]) Diese Arbeit bildet einen Teil der im November 1930 an der Universität München eingereichten Dissertation von P. Hölemann. [2]) Zugleich XXXV. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Wegen Literaturangaben vgl. die 1. Mitt. von K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) 24, 103. 1934. Die verwendeten Abkürzungen sind in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel S. 155 zusammengestellt. [3]) Vgl. vor allem 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel und 5. Mitt. von F. K. V. Koch und H. Kohner. [4]) Bei den ersten Messungen am $SnBr_4$ war noch Herr Dr. Kohner beteiligt. [5]) Vgl. 5. Mitt., S. 194.

Das Kühlwasser für die Kühler *K* und *M* wurde von der Wasserleitung zunächst in einen hochstehenden Behälter mit Überlauf geleitet und floss erst von dort in die Kühler, so dass unabhängig von den Druckschwankungen in der Wasserleitung eine konstante Druckeinstellung in den Kühlern und somit eine konstante Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet war. Durch Hähne, die an den Ausflüssen der Kühler angebracht waren, liess sich die Geschwindigkeit des Kühlstromes fein einregulieren. Auf diese Weise war es durch entsprechendes Einstellen der Kühlung in verhältnismässig kurzer Zeit möglich, den Gang der Interferenzstreifen zu kompensieren,

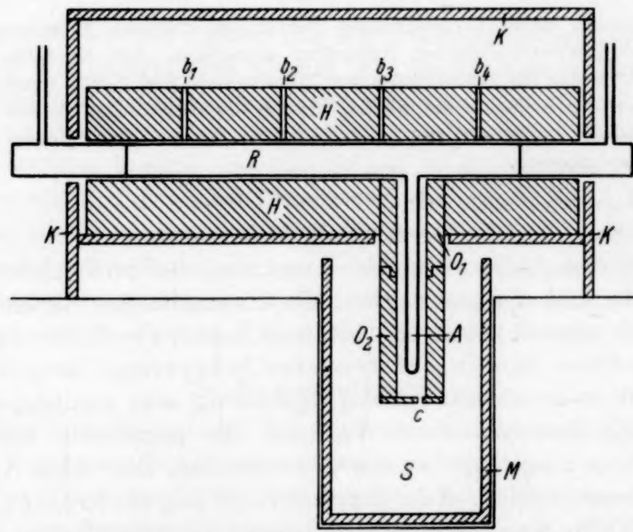


Fig. 1. Skizze der Aufstellung von Ofen und Messrohr.

der durch kleine Änderungen der Temperatur der Öfen oder auch durch langsame Änderung der Zimmertemperatur hervorgerufen wurde. Vor Beginn jeder Messung wurde der Gang des Nullpunktes so weit reduziert, dass während der Zeit einer Streifenzählung (etwa $^1/_2$ Stunde) die Verschiebung höchstens $^1/_2$ Streifenbreite betrug.

Zu dieser Unsicherheit in der Einstellung des Nullpunktes kommt als Fehlerquelle noch die Unsicherheit bei der Einstellung des Fadenkreuzes auf den Streifenrand hinzu, die maximal 0·1 Streifen ausmachen kann. Die Schwankungen bei verschiedenen Zählungen derselben Einwaage dürften demnach $2 \cdot 0{\cdot}6 = 1{\cdot}2$ Streifen nicht überschreiten. Die tatsächlichen Schwankungen betrugen aber bis zu

1·8 Streifen. Wie sich zeigen liess, war das darauf zurückzuführen, dass bei verschiedenen Zählungen die Temperatur im Seitenansatz A des Messrohres R nicht dieselbe war. Temperaturunterschiede in der Längsrichtung des Messrohres können in der Streifenzahl keinen Fehler bedingen, da sie ja die mittlere Dichte des Gases im Messrohr nicht beeinflussen (vgl. 2. Mitt., S. 160). Dagegen muss die Temperatur des Seitenansatzes der mittleren Temperatur des Hauptrohres möglichst angeglichen werden, da sonst eine Dichteänderung in letzterem, d. h. eine Änderung der beobachteten Streifenzahl hervorgerufen wird.

Zur Messung der Temperatur im Hauptofen wurde ein geeichtes Thermoelement aus *Pt/Pt-Rh* benutzt. Die obere Ofenhälfte besass eine Reihe von Bohrungen b_1-b_4, durch die das Thermoelement eingeführt werden konnte. Die Temperatur der beiden Seitenöfen O_1 und O_2 wurde anfänglich durch Messung der Stärke des Heizstromes bestimmt. Da sich das als zu ungenau erwies, wurde im Boden von O_2 die kleine Öffnung c angebracht, durch die ein Thermoelement eingeführt werden konnte, mit dem sich die Temperaturverteilung längs des ganzen Ansatzes A messen liess.

Erst durch letztere Massnahme gelang es die oben erwähnte Schwankung der Streifenzahl von 1·8 auf weniger als 1·2 herabzudrücken.

2. Bestimmung der Dichte und Fehlerdiskussion.

Die Bestimmung der Dichte geschah wie früher (2. Mitt. S. 165) angegeben. In das Rohr wurde eine gewogene Substanzmenge G eingefüllt und das Volumen (etwa 170 cm^3) nach jeder Messreihe bis auf 0·1 cm^3 (0·07 %) genau bestimmt, indem das Messrohr durch den Seitenansatz A aus einer geeichten Bürette mit Wasser gefüllt wurde. Für Messungen über etwa 400° wurden das Volumen und die Rohrlänge mit Hilfe des mittleren, linearen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes zwischen 100° und 1000° ($\alpha = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$) korrigiert.

Wegen der Empfindlichkeit der gemessenen Substanzen gegen Feuchtigkeit wurden sie in Glas- und Quarzkügelchen eingeschmolzen zur Wägung gebracht. Die Kügelchen wurden durch den Seitenansatz A in das Quarzrohr eingeführt und nach Abschmelzen (bei etwa 0·003 mm Hg) durch Schütteln mit einem kleinen Stück Quarzstab zertrümmert. Der Einfluss der Wägefehler auf die Dichte kann im Höchstfall bei H_2O und SnJ_4 0·1 %, bei den übrigen Substanzen 0·05 % betragen.

Die Fehler der Streifenzahl, der Einwaage und des Volumens bedingen einen maximalen Fehler der Refraktion von 0·4 % (bei H_2O und SnJ_4 etwa 0·5 %). Für die durch die Verunreinigung der Präparate hervorgerufenen Fehler gilt:

$$\nabla R = \frac{Mp}{100}(r_v - r_0),$$

wenn p und r_v Prozentgehalt bzw. spezifische Refraktion der Verunreinigung, M und r_0 Molekulargewicht bzw. spezifische Refraktion der reinen Substanz bedeuten. Für $r_v - r_0 = 0·1\, r_0$ und $p = 1$ wird $\frac{\nabla R}{R} = 0·1\,\%$.

Besteht dagegen die Verunreinigung aus einem nichtflüchtigen Stoff, so würde sich für $p = 1$ ergeben: $\frac{\nabla R}{R} = 1\,\%$. Dieser extreme Fall lag bei uns aber nicht vor, da sämtliche Substanzen durch Destillation oder Sublimation gereinigt waren.

3. Darstellung der Substanzen.

H_2O: Es wurde doppelt destilliertes Wasser verwendet.

$HgCl_2$, für Analyse von de Haën, wurde zweimal sublimiert und vor dem Einschmelzen über P_2O_5 getrocknet.

CCl_4, für Analyse von de Haën, wurde mit $CaCl_2$, dann mit BaO getrocknet, und siebenmal in der Weise fraktioniert, dass jeweils nur die mittlere der drei Fraktionen weiter destilliert wurde. Proben der 6. und 7. Fraktionierung ergaben bei der Messung die gleiche Refraktion.

$SiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$: Bei der Reinigung und beim Einschmelzen wurde grösster Wert auf Ausschluss von Feuchtigkeit gelegt.

$SiCl_4$ wurde sowohl von Merck (Probe 1 bis 3 in Tabelle 2) als auch von de Haën (Probe 4 bis 5) in Glasampullen eingeschmolzen bezogen. Die Überführung in die getrocknete Fraktionierungsapparatur und das Einfüllen in die Wägekugeln geschah in einem geschlossenen Apparat. Das $SiCl_4$ wurde einer dreimaligen Fraktionierung unterworfen.

Von $SnCl_4$ wurden ebenfalls zwei unabhängige Substanzproben gemessen. Bei der ersten Messung stellten wir das $SnCl_4$ selbst aus Sn (für Analyse von de Haën) und Cl_2 dar. Das Cl_2 wurde aus HCl und $KMnO_4$ hergestellt. Die zweite Probe von $SnCl_4$ war ein von de Haën bezogenes Präparat, das dreimal über Sn destilliert wurde. Auch hier war die Übereinstimmung der Ergebnisse ausgezeichnet.

$SnBr_4$ wurde durch Zutropfenlassen von getrocknetem Brom (für Analyse von de Haën) zum Sn gewonnen. Das überschüssige Brom liess sich leicht durch Erwärmen im Vakuum entfernen. Es wurden ebenfalls zwei unabhängig voneinander dargestellte Präparate einer dreimaligen Fraktionierung unterworfen.

SnJ_4 wurde in folgender Weise gewonnen: Unter guter Kühlung wurde reines (siehe oben) $SnCl_4$ in Wasser gelöst und zu der konzentrierten, klaren Lösung eine gesättigte Lösung von KJ zugegeben. Das als gelbes, feinkristallines Pulver ausgeschiedene SnJ_4 wurde abfiltriert, getrocknet und zur weiteren Reinigung im Vakuum sublimiert[1]). Dann wurde schnell in die Wägeröhrchen umgefüllt und im Vakuum zugeschmolzen.

4. Analyse der Präparate.

Beim $SiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ war eine gewisse Gewähr für die Reinheit der Präparate dadurch gegeben, dass Präparate verschiedener Herkunft bzw. unabhängig voneinander dargestellt, innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenze von 0·2% übereinstimmende Werte der Refraktion gaben. Beim $SiCl_4$, $SnBr_4$ und SnJ_4 wurde zur direkten Reinheitsprüfung eine gewogene Substanzmenge unter Zusatz von verdünnter HNO_3 der Hydrolyse unterworfen, das gebildete Hydroxyd durch Glühen in Oxyd verwandelt und dieses gewogen. Die sehr befriedigende Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Gewichtsverhältnis ist aus Tabelle 1 zu ersehen (Mittel aus 3 bis 4 Analysen).

Tabelle 1. Resultate der Analysen.

	$\frac{SiCl_4}{SiO_2}$	$\frac{SnBr_4}{SnO_2}$	$\frac{SnJ_4}{SnO_2}$
Gefunden	2·828 ± 0·008	2·977 ± 0·001	4·156 ± 0·006
Berechnet	2·8288	2·9767	4·1569

Von einer Probe der 7. Fraktionierung des CCl_4 (siehe S. 202) wurde auch der Brechungsindex im flüssigen Zustand bei 25·0° gemessen. Es ergab sich für die gelbe He-Linie der Wert 1·4575. Das stimmt sehr gut überein mit dem Wert 1·45756, der sich aus den

[1]) Eine Zersetzung trat dabei nicht ein, denn in einer zwischen Destillationsapparat und Hochvakuumpumpe eingeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage war J-Abscheidung nicht zu beobachten.

sehr sorgfältigen Messungen von HUBBARD[1]) ergibt. Somit dürften etwaige Verunreinigungen keine Fehler in der Refraktion bedingen, die einige Promille überschreiten würden.

B. Ergebnisse der Messungen.

1. Refraktion für $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

Die gesamten Resultate für die Refraktion bei 546·1 mμ (für SnJ_4 bei 576·9 mμ) sind in der Tabelle 3 in derselben abgekürzten Weise wie in den früheren Arbeiten (vgl. 3. Mitt.) zusammengestellt. In Tabelle 2 sind als Beispiel die Daten für $SiCl_4$ vollständiger angegeben.

Tabelle 2. Refraktion des dampfförmigen $SiCl_4$ (bei 180° C) für $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Einwaage	G	v in cm³	L in cm	Zahl der Messungen	N im Mittel	$(n^* - 1) \cdot 10^6$
1	0·07697	168·30	59·99	8	128·8 ± 0·6	1947 ± 9
2	0·12406	168·55	59·99	11	209·0 ± 0·7	1960 ± 7
3	0·14223	168·55	59·99	14	238·9 ± 0·4	1952 ± 4
4	0·12111	168·80	59·66	9	202·2 ± 0·3	1955 ± 3
5	0·15867	170·55	59·99	12	263·2 ± 0·3	1952 ± 2

Bei H_2O war infolge von Siedeverzügen ein gleichmässiges Wandern der Streifen nur bei den gewählten kleinen Einwaagen (siehe Spalte 2) zu erzielen. C. und M. CUTHBERTSON[2]) fanden für die Refraktion bei 546·1 mμ den Wert 3·762, mit dem unser Ergebnis 3·766 ± 0·004 innerhalb der beiderseitigen Messfehler übereinstimmt. Der von J. WÜST und H. REINDEL (vgl. 2. Mitt.) gefundene höhere Wert 3·836 ist vielleicht auf eine Verschiedenheit der Temperaturen im Hauptofen und im Seitenofen zurückzuführen (vgl. S. 201).

Legt man für $\lambda = 546{\cdot}1$ mμ den Mittelwert 3·764 zwischen den Werten von CUTHBERTSON und von uns zugrunde und mittelt ausserdem über die Dispersionsmessungen von CUTHBERTSON und von WÜST und REINDEL, so gibt die Formel $R = \frac{3{\cdot}665 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 0{\cdot}89 \cdot 10^{-10}}$ (λ in cm) den wahrscheinlichsten Verlauf der Dispersionskurve wieder. Daraus berechnet sich: $R_D = 3{\cdot}750$ und $R_\infty = 3{\cdot}665$ cm³.

---

[1]) H. HUBBARD, Z. physikal. Ch. **74**, 229. 1919. [2]) C. und M. CUTHBERTSON, Phil. Trans. (A) **213**, 1. 1913.

Tabelle 3. Refraktion der Dämpfe.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Substanz	M	t^0	Zahl d. Einwaagen	G	N	Zahl d. Messungen	λ in $m\mu$	$(n^* - 1) \cdot 10^6$	R
H_2O	18·016	150	4	0·05—0·08	106—155	26	546·1	252·1 ± 0·3	3·766
$HgCl_2$	271·53	380	3	0·33—0·35	290—318	19	546·1	1610 ± 2	24·05
CCl_4	153·84	180	3	0·09—0·19	158—341	28	546·1	1788 ± 2	26·72
$SiCl_4$	169·90	180	5	0·07—0·15	128—263	41	546·1	1953 ± 3	29·18
$SnCl_4$	260·54	200	3	0·13—0·21	187—298	31	546·1	2423 ± 3	36·20
$SnBr_4$	438·38	360	7	0·17—0·31	200—367	44	546·1	3387 ± 4	50·61
SnJ_4	626·4	340	5	0·07—0·08	81—94	47	576·9	5277 ± 13	78·8

Die bei der Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Refraktion von Wasserdampf erhaltenen Werte der Tabelle 4 zeigen nur unsystematische, innerhalb der Fehlergrenzen liegende Schwankungen. Daraus lässt sich schliessen, dass ein etwaiger Temperaturkoeffizient kleiner als $2 \cdot 10^{-5}$ cm³/Grad sein muss.

Tabelle 4. Einfluss der Temperatur auf die Refraktion des Wasserdampfes.

t	150°	250°	350°	500°
R	3·763	3·768	3·761	3·767

Der für $HgCl_2$ gefundene Wert 24·05 bestätigt das entsprechende Ergebnis 24·00 von M. A. Bredig, Th. v. Hirsch und J. Wüst (vgl. 3. Mitt.).

CCl_4 wurde schon von E. Mascart[1]) und neuerdings von H. Lowery[2]) untersucht. Für die D-Linie fand Mascart den Wert 26·58, während sich aus unseren Messungen (Tabelle 3 und 5) 26·60 ergibt. Nicht so gut ist die Übereinstimmung mit Lowery, aus dessen Messungen sich $(n^*-1) \cdot 10^6$ für 546·1 mμ zu 1799, also um 0·6 % höher als bei uns (1788) ergibt.

Höher als unsere Werte (um 0·9 %) sind auch diejenigen von H. Lowery[3]) für dampfförmiges $SiCl_4$, z. B. ergeben sich für $R_{546 \cdot 1}$ die Werte 29·42 bzw. 29·18. Eine Ursache für diese Diskrepanz lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, da Lowery keine Angaben über die Reinigung seiner Präparate macht. Doch dürfte sie kaum von etwaigen Verunreinigungen unserer Präparate herrühren, welche trotz

[1]) E. Mascart, C. r. **86**, 321, 1182. 1878. [2]) H. Lowery, Pr. Phys. Soc. 39, 421. 1926/27. [3]) H. Lowery, Pr. Roy. Soc. (A) **133**, 188. 1931.

verschiedener Herkunft (vgl. Abschn. A, 4) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Resultate ergaben.

Die übrigen Halogenide sind bisher noch nicht im dampfförmigen Zustand gemessen worden.

Der Dampf von SnJ_4 absorbiert im Blau und Grün ziemlich stark. Es wurde deshalb statt der Linie 546·1 mμ die gelbe Linie 576·9 mμ benutzt, und es konnte nur mit kleinen Einwaagen gemessen werden. Die etwas grösseren Schwankungen in $(n^*-1)\cdot 10^6$ sind durch die relativ grossen Fehler der Streifenzahl und der Wägung bedingt.

Da das SnJ_4 leicht in SnJ_2 und J_2 dissoziiert, wurden mit einer bestimmten Einwaage Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Es ergab sich für R bei 325° 78·84, bei 380° 78·86 und bei 420° 79·63.

Man kann daraus schliessen, dass die Dissoziation unterhalb von 380° noch nicht merklich ist und erst oberhalb dieser Temperatur stärker einsetzt, worauf auch die plötzliche Zunahme der Lichtabsorption bei 400° hindeutet.

2. Dispersion.

Wie aus der Tabelle 5 zu ersehen ist, stimmen die experimentellen Werte von n^*-1 für verschiedene λ mit den auf Grund einer eingliedrigen Dispersionsformel berechneten bis auf 0·1 % überein. Die Konstanten der Formel sowie die sich daraus ergebenden Werte von R_D und R_∞ sind in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 5. Dispersion der dampfförmigen Halogenide.
$(n^*-1)\cdot 10^6$.

λ in mμ	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
					$HgCl_2$ ($t = 380°$).					
Gemessen[1] .	1621	1613	1609	1605	1599	1594	1591	1586	1586	—
Bredig, v. Hirsch und Wüst	1621	1614	1608	1604	1598	1593	1589	1584	1583	1580
					CCl_4 ($t = 180°$).					
Gemessen . .	1799	1794	1789	1787	1782	1778	1776	1772	1772	—
Berechnet . .	1799	1794	1790	1786	1782	1779	1776	1773	1771	—
Lowery[2] . .	1802	1796	1790	1785	1780	1776	1772	1769	1765	—

[1]) Für den Absolutwert bei 546·1 mμ wurde das Mittel aus unseren Messungen und denen von Bredig, v. Hirsch und Wüst genommen. [2]) Die Dispersionskurve von Lowery wurde parallel verschoben, so dass sein Wert bei $\lambda = 546·1$ mμ mit unserem Wert zusammenfällt.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

λ in mμ	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
					$SiCl_4$ ($t = 180°$).					
Gemessen . .	1960	1956	1952	1949	1945	1940	1936	1932	1930	1929
Berechnet . .	1963	1958	1953	1948	1944	1940	1936	1933	1931	1928
Lowery . . .	1980	1974	1968	1964	1959	1956	1954	1951	1948	—
					$SnCl_4$ ($t = 200°$).					
Gemessen . .	2443	2433	2425	2418	2410	2405	2397	2390	2387	—
Berechnet . .	2444	2434	2425	2417	2410	2403	2397	2392	2388	—
					$SnBr_4$ ($t = 360°$).					
Gemessen . .	—	3409	3391	3377	3361	3353	3343	3333	—	—
Berechnet . .	—	3408	3392	3377	3364	3352	3342	3332	—	—
					SnJ_4 ($t = 340°$).					
Gemessen . .	—	—	5368	5320	5269	5232	5193	5154	5122	5102
Berechnet . .	—	—	5372	5318	5270	5227	5190	5156	5126	5098

Tabelle 6.

Konstanten der Dispersionsformeln, R_D und R_∞.

Dampf	$C \cdot 10^6$	$\lambda_0^2 \cdot 10^{10}$ cm²	R_D cm³	R_∞ cm³
CCl_4	1731	0·92	26·60	25·88
$SiCl_4$	1888	0·97	29·01	28·20
$SnCl_4$	2315	1·32	35·94	34·59
$SnBr_4$	3193	1·71	50·19	47·71
SnJ_4	4692	3·70	78·4$_0$	70·1$_2$

In der Tabelle 5 sind auch die älteren Messungen von Bredig, v. Hirsch und Wüst (3. Mitt.) am $HgCl_2$ und die Messungen von H. Lowery (loc. cit.) am CCl_4 sowie am $SiCl_4$ angeführt. Bei $HgCl_2$ und $SiCl_4$ stimmt der von uns beobachtete Verlauf der Dispersion mit dem der anderen Autoren gut überein, beim CCl_4 ist dagegen die Kurve von Lowery steiler als unsere Kurve (vgl. auch Abschn. B, 1).

C. Diskussion der Resultate.

Zum Schluss sei noch der Vergleich der Refraktion von dampfförmigen Halogeniden mit der von freien Halogenionen durchgeführt. Letztere Werte entnehmen wir der 3. Mitt. (Tabelle 6). Da bezüglich der Refraktion von gasförmigem Sn^{4+}, ähnlich wie dies in der 3. Mitt. bezüglich der von Hg^{2+} der Fall war, Unsicherheit besteht[1]), beschränken

[1]) Vgl. dazu auch die 1. Mitt. von K. Fajans S. 132 und Kap. VI, wo auch der Einfluss des nicht edelgasähnlichen Charakters des Kations und der Überlagerung homöopolarer Kräfte diskutiert ist.

wir uns auch hier[1]) auf die Diskussion der Differenzen $\Delta R = {}^1/_4 R_{MX_4} - R_{X^-}$ für die D-Linie und für $\lambda = \infty$ (vgl. Tabelle 7).

Es erscheint selbstverständlich, dass in der Reihe CCl_4—$SiCl_4$—$SnCl_4$ die R-Werte, also auch die ΔR-Werte mit wachsender Ordnungszahl des Kations positiver werden. Es sei jedoch hervorgehoben, dass auf Grund der neueren Gesichtspunkte (vgl. FAJANS und JOOS (I)) diese Abstufung durch folgende drei Faktoren beeinflusst wird, die mit den von C^{4+} bis Sn^{4+} steigenden Radius und Deformierbarkeit des Kations alle zunehmend positivere ΔR-Werte erwarten lassen:

1. Anstieg der Refraktion des Kations selbst. 2. Abnahme seiner die Refraktion des Anions vermindernden Wirkung. 3. Zunahme der die Refraktion des Kations erhöhenden Wirkung des Anions[2]).

In der Reihe $SnCl_4$—$SnBr_4$—SnJ_4 kommt in der Änderung von ΔR mit dem Anion die verschieden starke Beeinflussung der Refraktion der Halogenionen durch das Sn^{4+} und der umgekehrte Effekt zum Ausdruck.

Tabelle 7. $\Delta R = {}^1/_4 R_{MX_4} - R_{X^-}$.

λ	589·3 mμ			∞		
Dampf	$^1/_4 R_{MX_4}$	R_{X^-}	ΔR	$^1/_4 R_{MX_4}$	R_{X^-}	ΔR
CCl_4	6·65	9·07	— 2·42	6·47	8·73	— 2·26
$SiCl_4$	7·25	9·07	— 1·82	7·05	8·73	— 1·68
$SnCl_4$	8·99	9·07	— 0·08	8·65	8·73	— 0·08
$SnBr_4$	12·55	12·66	— 0·11	11·93	12·13	— 0·20
SnJ_4	$19{\cdot}6_0$	19·21	$+ 0{\cdot}3_9$	$17{\cdot}5_3$	18·12	$— 0{\cdot}5_9$

Man findet für $\lambda = \infty$, in Analogie zu dem entsprechenden Verhalten der Alkalihalogenide und der Halogenwasserstoffe, dass ΔR vom $SnCl_4$ über $SnBr_4$ zum SnJ_4 negativer wird, während für die D-Linie SnJ_4 aus der Reihe herausfällt, was durch die im Vergleich sowohl zu $SnCl_4$ und $SnBr_4$ als auch zu J^- sehr starke Dispersion des SnJ_4 bedingt ist.

[1]) Für $SiCl_4$ beläuft sich die gesamte Abweichung von der Additivität pro 1 Cl auf —1·85 (vgl. 4. Mitt. von BREDIG und KOCH, S. 192, Fussnote 1), für CCl_4 ist sie mit dem Wert der Tabelle 7 identisch, da die Refraktion von C^{4+} (nach L. PAULING, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 198. 1927) nur 0·003 cm³ beträgt. [2]) Vgl. Fussnote 1, S. 207.

D. Zusammenfassung.

1. Die im Anschluss an die 2. und 5. Mitt. durchgeführten Verbesserungen der Apparatur gestatten die Interferenzstreifen in verhältnismässig kurzer Zeit konstant einzustellen und gewährleisten eine erhöhte Messgenauigkeit.

2. Von früheren Ergebnissen konnte der Refraktionswert von CUTHBERTSON (im Jahre 1913) für Wasserdampf und von BREDIG, v. HIRSCH und WÜST (3. Mitt.) für dampfförmiges $HgCl_2$ bestätigt werden. Für CCl_4 liegt unser Wert um 0·6%, für $SiCl_4$ um 0·9% niedriger als bei H. LOWERY (im Jahre 1931). Die Dispersionskurve für $SiCl_4$ ist der von LOWERY gemessenen parallel, während für CCl_4 die von LOWERY (im Jahre 1927) einen steileren Verlauf aufweist.

3. Analog den von FAJANS und Mitarbeitern bei anderen Stoffgruppen festgestellten Gesetzmässigkeiten weisen die Differenzen $\varDelta R = {}^1/_4 R_{MX_4} - R_{X^-}$ in der Reihenfolge $SnCl_4 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow CCl_4$ (Verkleinerung des Radius des zentralen Kations) und für $\lambda = \infty$ auch in der Reihe $SnCl_4 \rightarrow SnBr_4 \rightarrow SnJ_4$ (steigende Deformierbarkeit des Anions) zunehmend negative Werte auf.

Herrn Prof. Dr. K. FAJANS erlauben wir uns für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse ergebenst zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über die Refraktion und Dispersion der dampfförmigen Stannohalogenide im sichtbaren Gebiet.

7. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen[1].

Von

H. Goldschmidt und P. Hölemann.

(Eingegangen am 18. 8. 33.)

Mit der in den vorhergehenden Mitteilungen beschriebenen Apparatur wurde die Refraktion und Dispersion von dampfförmigen $SnCl_2$, $SnBr_2$ und SnJ_2 gemessen. Wegen der Resultate siehe die Zusammenfassung.

A. Darstellung der Substanzen.

$SnCl_2$. Als Ausgangsstoff diente $SnCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (von de Haën, mit Garantieschein). Es wurde durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis 100° C im Vakuum entwässert. Von den durch Hydrolyse und Oxydation gebildeten SnO und SnO_2 wurde das $SnCl_2$ durch Sublimation im Vakuum getrennt.

$SnBr_2$ und SnJ_2 wurden durch Auflösen von Sn in HBr bzw. HJ (alles Präparate von de Haën, für Analyse) erhalten. Sie kristallisierten aus den stark sauren Lösungen wasserfrei, wurden wie das Chlorid getrocknet und im Hochvakuum direkt in die Wägeröhrchen aus Quarz unter Abschluss von Luft und Feuchtigkeit hineinsublimiert.

Zur Prüfung auf Reinheit wurde eine gewogene Substanzmenge mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur umgesetzt und dann durch Erwärmen eingedampft. Das gebildete SnO_2 wurde bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Man erkennt aus Tabelle 1, dass das gefundene Verhältnis von Halogenid/Oxyd mit dem berechneten innerhalb der Analysenfehler übereinstimmt.

Tabelle 1. Resultate der Analysen.

	$\frac{SnCl_2}{SnO_2}$	$\frac{SnBr_2}{SnO_2}$	$\frac{SnJ_2}{SnO_2}$
Gefunden	1·259 ± 0·003	1·847 ± 0·004	2·473 ± 0·003
Berechnet	1·2582	1·8483	2·4721

[1]) Zugleich XXXVI. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern. Wegen Literaturangaben vgl. die 1. Mitt. von K. Fajans, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934. Die verwendeten Abkürzungen sind in der 2. Mitt. von J. Wüst und H. Reindel S. 155 zusammengestellt.

B. Resultate der Messungen.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 2 und 3 analog wie in der 3. Mitt. (vgl. Tabelle 1 und 4) wiedergegeben. Bei $SnCl_2$ und $SnBr_2$ wurde die Refraktion mit der grünen *Hg*-Linie (546·1 mμ) gemessen, bei SnJ_2 mit dem roten, aus Kohlebogenlicht ausgeblendeten (vgl. 2. Mitt., Abschn. A, 2) Bezirk um 642·7 mμ, da der Dampf im Gelb schon beträchtlich und im Grün sehr stark absorbiert. Deswegen mussten bei SnJ_2 die Einwaagen sehr klein gewählt werden (vgl. 5. Spalte der Tabelle 2). Dass trotzdem die mittlere Abweichung vom Mittel (Spalte 9) nur 0·2 % beträgt, ist ein Zeichen für die beträchtliche Genauigkeit der Methode.

Tabelle 2. Refraktion der dampfförmigen Stannohalogenide. $(n^*-1)\cdot 10^6$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Substanz	M	t^0	Zahl d. Einwaagen	G	N	Zahl d. Messungen	λ in mμ	$(n^*-1)\cdot 10^6$	R
$SnCl_2$	189·62	680	4	0·09—0·33	136—476	35	546·1	1909 ± 4	28·53
$SnBr_2$	278·54	730	3	0·17—0·28	221—376	31	546·1	2444 ± 4	36·51
SnJ_2	372·5	720	4	0·05—0·06	41—64	42	642·7	3444 ± 6	51·46

Die in Tabelle 3 angeführten Werte $(n^*-1)\cdot 10^6$ ber. sind mit Hilfe von eingliedrigen Dispersionsformeln (vgl. 2. Mitt., S. 155) gewonnen worden, deren Konstanten in Tabelle 4 zu finden sind. Beim Chlorid und Bromid stimmen die gefundenen und berechneten Werte im ganzen untersuchten Bereich im Mittel bis auf etwa 0·05 % überein. Für das Jodid wurde die Formel unter Zugrundelegung nur der Werte

Tabelle 3. Dispersion der dampfförmigen Stannohalogenide. $(n^*-1)\cdot 10^6$.

λ in mμ	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
					$SnCl_2$ ($t = 680^\circ$).					
Gemessen . .	1939	1926	1914	1903	1892	1884	1876	1869	1865	—
Berechnet . .	1939	1925	1913	1903	1893	1885	1877	1871	1864	—
					$SnBr_2$ ($t = 730^\circ$).					
Gemessen . .	—	2470	2449	2432	2415	2401	2391	2381	—	—
Berechnet . .	—	2467	2448	2431	2416	2403	2391	2380	—	—
					SnJ_2 ($t = 720^\circ$).					
Gemessen . .	—	—	—	—	—	3550	3476	3443	3421	3412
Berechnet . .	—	—	—	—	—	3500	3474	3450	3428	3410

Tabelle 4. Konstanten der Dispersionsformeln, R_D und R_∞.

	$C \cdot 10^6$	$\lambda_0^2 \cdot 10^{10}$ cm²	R_D cm³	R_∞ cm³
$SnCl_2$	1772	2·15	28·225	26·48
$SnBr_2$	2228	2·62	36·00	33·28
SnJ_2	(3123)	(3·88)	—	(46·66)

für $\lambda \geqslant 620$ mμ berechnet, für welchen Spektralbezirk die Abweichung von den gemessenen Werten die Versuchsfehler nur eben überschreiten. Der bei der Aufstellung der Formel unberücksichtigte Wert für 600 mμ weicht vom berechneten erheblich ab. Dies ist auf die erwähnte, hier stark einsetzende Absorption zurückzuführen. Statt der eingliedrigen Dispersionsformel eine mit zwei Gliedern aufzustellen, von welchen das eine dem Absorptionsgebiet im Sichtbaren Rechnung tragen würde, ist wegen der Kleinheit des gemessenen Spektralbezirkes nicht mit genügender Sicherheit möglich.

C. Diskussion der Resultate.

Analog wie in den früheren Mitt. 3 und 6 für die Mercuri- und Stannihalogenide vergleichen wir (Tabelle 5) für die drei Stannohalogenide die Differenzen $\Delta R = {}^1/_2 R_{SnX_2} - R_{X^-}$, um Aufschluss zu erhalten über die Abstufung der Änderungen, welche die Refraktion bei der Bildung der Moleküle aus freien, gasförmigen Ionen erfährt. Die Werte für R_{X^-} sind der Tabelle 6 der 3. Mitt. entnommen, die für R_{SnCl_2} und R_{SnBr_2} mit Hilfe der Dispersionsformeln berechnet. Für R_{SnJ_2} ist für 589·3 mμ ein Wert eingesetzt, der durch graphische Extrapolation der gemessenen Werte erhalten wurde.

Tabelle 5. $\Delta R = {}^1/_2 R_{SnX_2} - R_{X^-}$.

λ	589·3 mμ			∞		
Dampf	$^1/_2 R_{SnX_2}$	R_{X^-}	ΔR	$^1/_2 R_{SnX_2}$	R_{X^-}	ΔR
$SnCl_2$	14·11	9·07	5·04	13·24	8·73	4·51
$SnBr_2$	18·00	12·66	5·34	16·64	12·13	4·51
SnJ_2	(27·44)	19·21	(8·23)	(23·33)	18·12	(5·21)

Für $\lambda = \infty$ zeigen die Werte ΔR eine ganz ähnliche Abstufung wie die der Mercurihalogenide für die D-Linie, indem der Wert für das Jodid positiver statt negativer ist als die nahezu gleichen ΔR-Werte für das Chlorid und Bromid.

Für die D-Linie wird bei den Stannohalogeniden ΔR systematisch positiver von Chlorid zu Jodid, im Gegensatz zu dem Verhalten der gasförmigen Halogenwasserstoffe oder der kristallisierten Alkalihalogenide, bei denen die entsprechende Differenz vom Chlorid zum Jodid negativer wird. Es macht sich hier wiederum der nicht edelgasähnliche Charakter des Sn^{2+} bemerkbar.

Bemerkenswert ist das starke Ansteigen der Refraktion pro ein Äquivalent beim Übergang vom vierwertigen zum zweiwertigen Zinn. In Tabelle 6 sind die Differenzen der Äquivalentrefraktionen zwischen den Stanno- und Stannihalogeniden zusammengestellt. In ihnen drückt sich einmal die Differenz zwischen der Äquivalentrefraktion vom Stannoion und Stanniion selbst, dann aber noch die Verschiedenheit der Einwirkung sowohl dieser beiden Kationen auf die Halogenionen als auch die des umgekehrten Effektes aus[1]). Da der Übergang von Sn^{4+} zu Sn^{2+} durch Hinzutreten von zwei Aussenelektronen bedingt wird, ist zu erwarten:

$$R_{Sn^{2+}} > R_{Sn^{4+}} \text{ und erst recht } {}^1/_2 R_{Sn^{2+}} > {}^1/_4 R_{Sn^{4+}}.$$

Weiterhin kann man annehmen, dass die die Refraktion des Halogenions erniedrigende elektrostatische Beeinflussung durch Sn^{4+} stärker ist als die durch Sn^{2+}. Beide Gründe lassen es verstehen, dass die ΔR-Werte positiv sind. Auch die Zunahme der ΔR-Werte vom Chlorid zum Jodid in Tabelle 6 ist vom Standpunkt der bei Halogeniden edelgasähnlicher Kationen festgestellten Gesetzmässigkeiten[2]) zu verstehen, doch muss bei den Zinnhalogeniden die Möglichkeit einer Überlagerung homöopolarer Bindungskräfte im Auge behalten werden.

Tabelle 6. $\Delta R = {}^1/_2 R_{SnX_2} - {}^1/_4 R_{SnX_4}$.

λ	589·3 mμ			∞		
	Cl	*Br*	*J*	*Cl*	*Br*	*J*
${}^1/_2 R_{SnX_2}$	14·11	18·00	27·44	13·24	16·64	23·33
${}^1/_4 R_{SnX_4}$	8·99	12·55	$19{\cdot}6_0$	8·65	11·93	$17{\cdot}5_3$
Δ	5·12	5·45	$7{\cdot}8_4$	4·59	4·71	$5{\cdot}8_0$

[1]) Vgl. dazu die Fussnote 1, S. 207, in der 6. Mitt. von Hölemann und Goldschmidt. [2]) Vgl. dazu z. B. die Abstufungen der Refraktion von Alkali- und Erdalkalifluoriden und -chloriden bei P. Wulff und A. Heigl (XVI, S. 114 bis 115).

D. Zusammenfassung.

1. Die Refraktion und Dispersion der dampfförmigen $SnCl_2$, $SnBr_2$ und SnJ_2 wurde bei etwa 700° C im sichtbaren Gebiet gemessen. Beim $SnCl_2$ und $SnBr_2$ lässt sich die Dispersion durch eine eingliedrige Formel darstellen, beim SnJ_2 treten infolge starker Absorption erhebliche Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten auf.

2. Die Änderung der Refraktion bei der Bildung der Dampfmoleküle aus freien, gasförmigen Ionen zeigt bei den drei Halogeniden nicht die systematische Abstufung, die bei zahlreichen anderen Stoffgruppen gefunden wurde.

3. Beim Übergang vom vierwertigen zum zweiwertigen Zinn tritt eine starke Erhöhung der Äquivalentrefraktion der Halogenide ein, die mit steigender Grösse des Anions zunimmt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse möchten wir Herrn Prof. Dr. K. Fajans unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Der Liebig-Gesellschaft dankt der eine von uns (P. Hölemann) ergebenst für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BAsO_4$.

Von

Gustav E. R. Schulze.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 33.)

Inhalt.

BPO_4 und $BAsO_4$ haben eine Struktur, die derjenigen des Hoch-Cristobalits verwandt ist, derart, dass sowohl P (As) als auch B tetraedrisch von O umgeben ist. Raumgruppe: $S_4^2 - I\bar{4}$. Gitterkonstanten, Dichten, Brechungsquotienten und Molrefraktionen beider Stoffe wurden bestimmt.

1. Zweck der Untersuchung.

BPO_4 ist das Anhydrid einer komplexen Borphosphorsäure, das man so entstanden denken kann, dass im Kieselsäureanhydrid Si_2O_4 ein Si durch P und das andere durch B ersetzt ist, und es fragt sich, ob dies unter Beibehaltung einer SiO_2-Struktur möglich ist. Bekanntlich kann die Ersetzung des Si durch Elemente anderer Wertigkeit in Silicatstrukturen auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: entweder so, dass ein Element kleinerer Wertigkeit, z. B. Aluminium, an die Stelle eines Siliciumatoms tritt, und das für die Aufrechterhaltung des Valenzhaushaltes erforderliche, neu eintretende positive Ion in Lücken der Struktur Platz findet (Feldspäte); oder derart, dass von je zwei Atomen des Siliciums eines durch ein Atom grösserer und ein anderes durch ein Atom kleinerer Wertigkeit ersetzt wird, unter Beibehaltung der Atomanordnung. Ersetzt man auf diese zweite Weise in Si_2O_4 ein Si durch P, so muss an die Stelle des zweiten Si ein 3-wertig-positives Atom treten; soll das wegen seines kleinen Radius dazu geeignet erscheinende Bor dies tun, so ist notwendige Voraussetzung dafür, dass es von Sauerstoff in Viererkoordination tetraedrisch umgeben werden kann. Indessen hat Bor in den bisher untersuchten Strukturen[1]) im allgemeinen die Koordinationszahl 3; nur im Falle

[1]) V. M. Goldschmidt und H. Hauptmann, Isomorphie von Boraten und Carbonaten (Abh. Götting. Ges. **1932**, 53). W. H. Zachariasen und G. E. Ziegler, The Crystalline Structure of Hambergite (Z. Krist. **76**, 289. 1931). W. H. Zachariasen, The Crystal Structure of Calcium-Metaborate (Z. Krist. **83**, 354. 1932). W. H. Zachariasen fand ferner, dass auch im Borsäurehydrat das Bor vom Sauerstoff in

des Danburits[1]) $CaB_2Si_2O_8$ ist Viererkoordination wahrscheinlich gemacht. Ferner lässt die Isomorphie von Gadolinit $FeY_2Be_2Si_2O_{10}$ und Homilit $FeCa_2B_2Si_2O_{10}$ vermuten (die Strukturen sind noch nicht untersucht), dass das Bor im Homilit tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist, da es den Platz des gewöhnlich tetraedrisch von Sauerstoff umgebenen Berylliums einnimmt[2]). Durch die vorliegende Untersuchung wird das Auftreten einer tetraedrischen Viererkoordination von Sauerstoff um Bor am BPO_4 und $BAsO_4$ sichergestellt.

Die Kenntnis der Konstitution dieser Verbindungen ist auch von Interesse im Hinblick auf die Aufklärung der chemischen Konstitution und des optischen Verhaltens der Gläser, die Borsäure neben Phosphorsäure (bzw. Arsensäure) enthalten.

Für die Anregung, diese interessanten Fragen zu untersuchen, schulde ich Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt grössten Dank. Seine Vermutung fand sich in der Tat bestätigt, BPO_4 und $BAsO_4$ haben eine Struktur, die sich als tetragonale Deformation derjenigen des Hoch-Cristobalits darstellen lässt.

2. Herstellung der Präparate.

BPO_4, zuerst von A. Vogel[3]) dargestellt, ist das Anhydrid einer komplexen Borphosphorsäure; diese Auffassung wird unter anderem durch die Tatsache gestützt, dass Salze dieser Säure bekannt sind: Primault[4]) stellte durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäureanhydrid und Borax das Natriumsalz Na_2BPO_5 her; ferner dürfte wohl der Lüneburgit als ein hydratisiertes Magnesiumsalz der Borphosphorsäure anzusprechen sein. Das entsprechende Borarsensäureanhydrid $BAsO_4$ scheint früher noch nicht dargestellt worden zu sein.

Zur Herstellung von BPO_4 wurde $(NH_4)_2HPO_4$ mit H_3BO_3 im Überschuss (pro anal.-Präparate von J. D. Riedel-E. de Haën) zusammengemischt, das Ammonium durch Erhitzen im Porzellantiegel vertrieben, und das Präparat im elektrischen Ofen getempert. Die

Dreierkoordination umgeben wird (nach einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, von der dieser mir liebenswürdigerweise Kenntnis gab).

1) C. Dunbar und F. Machatschki, Z. Krist. **76**, 133. 1931. 2) V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Min. **15**, 116. 1931. 3) A. Vogel, Z. Chem. Pharm. 1870, 125. Weitere Literatur: G. Gustavson, Z. Chem. Pharm. **1871**, 417. Georg Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2919. 1889. F. Mylius und A. Meusser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1, 397. 1904. M. Levi und L. F. Gilbert, J. chem. Soc. London **1927**, 2117. 4) Zitiert bei R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. **3**, 1; 35.

Zeit des Temperns, die Höhe der Temperatur und das Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe wurden systematisch variiert, um die günstigsten Bedingungen zur Herstellung grösserer Kristalle zu erhalten; es liessen sich jedoch nur Kristalle von etwa 30 μ linearer Ausdehnung herstellen. Diese wurden durch etwa 5 tägiges Tempern bei 700° bis 800° erhalten. Das Produkt, ein feinkristallines, weisses Pulver, wurde dann zur Entfernung der überschüssigen Borsäure mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis die Trockene des Waschwassers weniger als 0·1% der Substanz betrug. Mylius und Meusser (loc. cit.) erhielten „millimetergrosse, weisse Blättchen" durch Erhitzen von BPO_4 auf „Weissglut". Es gelang nicht, solche Kristalle herzustellen, vielmehr zeigte sich, dass bei der angewandten Temperatur von 1500° das BPO_4 mit dem Sinterkorundtiegel reagiert, so dass ein Produkt entsteht, das überwiegend aus $AlPO_4$ bestehen dürfte.

Zur Kontrolle, dass das Präparat die gewünschte Zusammensetzung habe, wurde eine Phosphorbestimmung ausgeführt. Der Aufschluss erfolgte durch eine $NaOH$-Schmelze im Silbertiegel. Der Phosphor wurde als phosphormolybdänsaures Ammonium gefällt, umgefällt und als Phosphormolybdänsäureanhydrid zur Wägung gebracht:

Einwaage: 110·0 mg BPO_4 entsprechend 98·7 mg PO_4,
Auswaage: 1867 „ $P_2O_5 \cdot 24\,MO_3$ „ 98·6 „ PO_4,

das ist 99·9% des theoretischen Wertes.

Die Herstellung von $BAsO_4$ geschah auf ganz analoge Weise durch Tempern einer Mischung von As_2O_5 und H_3BO_3. Hier gelang es aber, szepterförmige Kristalle bis zu 0·2 mm Länge zu erhalten, indem ein Gemisch mit zehnfachem Borsäureüberschuss bei etwa 700° 10 Tage lang getempert wurde. Für die Kontrollanalyse wurde das Arsen reduziert durch Versetzen der wässerigen Lösung der $NaOH$-Aufschlussschmelze mit Hydrazinsulfat, Kaliumbromid und konzentrierter Salzsäure; dann wurde das Arsentrichlorid abdestilliert, das Arsen als As_2S_3 gefällt und zur Wägung gebracht:

Einwaage: 108·7 mg $BAsO_4$ entsprechend 89·3 mg As_2S_3,
Auswaage: 90·1 „ As_2S_3,

das ist 100·9% des theoretischen Wertes.

Nach dem gleichen Verfahren wurden auch Mischkristalle von BPO_4 und $BAsO_4$ hergestellt, die an ihren Brechungsquotienten als solche erkannt wurden.

3. Bestimmung der Dichten und optische Untersuchung.

Die Kenntnis der Dichten von BPO_4 und $BAsO_4$ ist für die Ermittelung der Molrefraktionen und der Molekülzahl in der Elementarzelle erforderlich. Daher wurden die Dichten beider Stoffe gemessen, und zwar nach der Schwebemethode. Die Bestimmung erfolgte an Pastillenstückchen der Präparate, da die Einzelkristalle zu klein waren. Etwa eingeschlossene Luft wurde durch Sieden in der Flüssigkeit bei Unterdruck beseitigt. Als Flüssigkeiten dienten für BPO_4 ein Acetylentetrabromid-Toluolgemisch, für $BAsO_4$ Clericische Lösung. Da diese das $BAsO_4$ bei längerem Stehen angriff, wurde bei diesem Stoffe auch eine Kontrollbestimmung nach der Pyknometermethode ausgeführt. Die Ergebnisse sind:

A. Schwebemethode

BPO_4: $d = 2{\cdot}760$ (Mittelwert aus vier Einzelbeobachtungen),
$BAsO_4$: $d = 3{\cdot}642$.

B. Pyknometermethode

$$BAsO_4: \; d = 3{\cdot}64.$$

(Über die röntgenographisch ermittelten Dichten siehe S. 224.)

Das auf die beschriebene Weise hergestellte BPO_4 zeigte unter dem Mikroskop schwach doppelbrechende Kristalle von bis zu 30 μ Kantenlänge. Im konvergenten polarisierten Licht zeigten sich Achsenbilder einachsig-positiven Charakters an Körnern mit viereckigem Umriss. Die häufig auftretenden, tetraederähnlichen Gebilde haben etwa gleichseitige Dreiecke als Begrenzungsflächen, bei denen eine Kante senkrecht zur Auslöschungsrichtung γ liegt, sie lassen sich demnach als Bisphenoide (Fig. 1) deuten. Die Messung der Dreieckswinkel in Verbindung mit dem röntgenographischen Achsenverhältnis ergibt, dass es sich um Bisphenoide zweiter Stellung handelt, deren Flächen gegen die c-Achse um $33{\cdot}1°$ geneigt sind. Die Kenntnis dieser Tatsache ist für die Bestimmung des ausserordentlichen Brechungsquotienten ε erforderlich, da keine Normalschnitte vorliegen, so dass ε aus dem an Bisphenoidflächen gemessenen ε' berechnet werden muss.

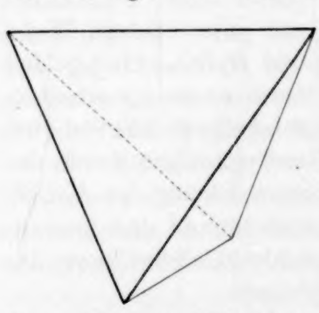


Fig. 1. Häufige Ausbildungsform von BPO_4.

Die Bestimmung der Brechungsquotienten erfolgte für Natriumlicht nach der Einbettungsmethode (Flüssigkeit: Acetylentetrabromid-Nelkenölgemisch):

$$\omega = 1{\cdot}5947 \pm 0{\cdot}001,$$
$$\varepsilon' = 1{\cdot}5995 \pm 0{\cdot}001,$$

daraus berechnet:

$$\varepsilon = 1{\cdot}6013 \pm 0{\cdot}001,$$
$$\varepsilon - \omega = 0{\cdot}0066 \pm 0{\cdot}002.$$

Für die Molrefraktion R erhält man mit dem mittleren Brechungsquotienten $\bar{n} = 1{\cdot}597$, der röntgenographischen Dichte $d = 2{\cdot}802$ und dem Molgewicht $M = 105{\cdot}8$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 12{\cdot}87.$$

Bringt man von diesem Wert die Anteile von Bor und Phosphor in Abzug, wie sie von FAJANS und JOOS[1]) angegeben werden (für P^{+5} 0·07, für B^{+3} 0·05), so erhält man pro O^{2-} eine Molrefraktion von 3·19, ein Wert, der noch 4% unter dem entsprechend berechneten der Perchlorate (3·32) liegt. Im Sinne von FAJANS muss dieser Befund als sehr starke Deformierung, d. h. hier Verfestigung, der Elektronenhülle des Sauerstoffes gedeutet werden.

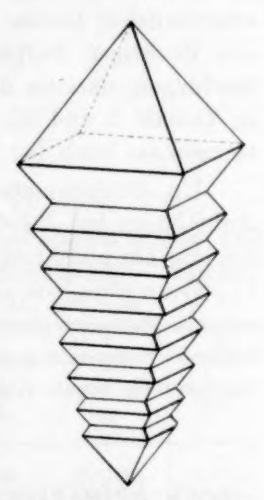


Fig. 2. Häufige Ausbildungsform von $BAsO_4$.

Bei $BAsO_4$ standen Kristalle bis zu 0·2 mm Länge zur Verfügung. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als schwach doppelbrechend und im konvergenten Licht als einachsig-positiv. Eine häufige Ausbildungsform zeigt Fig. 2. Die Flächen der obersten Pyramide konnten auf einem Zweikreisgoniometer vermessen werden; ihr Winkel gegen die c-Achse kennzeichnet sie in Verbindung mit dem röntgenographischen Achsenverhältnis als Pyramiden zweiter Stellung. Die Längsrichtung der Szepter ist die optische Achse, denn sie fällt mit der Auslöschungsrichtung γ in jeder Lage des Kornes zusammen. Somit konnte bei $BAsO_4$ auch der ausserordentliche Brechungsquotient ε gemessen werden, es ergab sich für Natriumlicht (Einbettungsflüssigkeit: Acetylentetrabromid-Jodmethylengemisch):

$$\omega = 1{\cdot}681 \pm 0{\cdot}001, \quad \varepsilon = 1{\cdot}690 \pm 0{\cdot}001, \quad \varepsilon - \omega = 0{\cdot}009 \pm 0{\cdot}002.$$

[1]) K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924.

Als Molrefraktion von $BAsO_4$ erhält man ($\bar{n} = 1{\cdot}684$, $d = 3{\cdot}660$, $M = 149{\cdot}8$):

$$R = 15{\cdot}54.$$

Das Ergebnis der optischen Untersuchung kann man dahin zusammenfassen, dass die Symmetrieklasse der Stoffe wahrscheinlich S_4 oder V_d sei, und dass eine sehr dichte Sauerstoffpackung vorliegen dürfte. Charakter und Grösse der Doppelbrechung wären mit einer SiO_2-artigen Struktur gut vereinbar.

4. Strukturbestimmung.

Da eine eindeutige Strukturbestimmung mit Pulveraufnahmen allein im allgemeinen nicht möglich ist, scheint die Untersuchung zunächst auf $BAsO_4$ beschränkt werden zu müssen, weil nur von dieser Substanz Einzelkristalle von für Laue- und Drehaufnahmen erforderlicher Grösse zur Verfügung standen. Indessen zeigt schon ein flüchtiger Vergleich der Debye-Scherrer-Filme beider Verbindungen, dass sie die gleiche Struktur haben (vgl. die Intensitäten in Tabelle 2 und 3), so dass die bei $BAsO_4$ gewonnenen Ergebnisse sinngemäss auch für BPO_4 gelten und umgekehrt.

Um die Symmetrieverhältnisse zu klären, wurden zunächst Laue-Aufnahmen von $BAsO_4$ um die vermutliche 4-zählige Achse (d. h. also um die Längsrichtung der Szepter) gemacht. Sie zeigen in der Tat C_{4h}-Symmetrie, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Die Auswertung wurde mittels gnomonischer Projektion mit Hilfe der Wyckoffschen Tabellen[1]) vorgenommen. Als Achsenverhältnis für die kleinste Elementarzelle ergab sich etwa $c:a = 1{\cdot}5$.

Tabelle 1.
Laue-Aufnahme von $BAsO_4$ nach (0 0 1) (Film-Nr. Σ 100).
Siemens-Reiniger-Veifa-Elektronenrohr mit Wolframantikathode.
70 kV, 4 mA, 6 Stunden Belichtung. Grenzwellenlänge: 0·18 Å.
Abstand Kristall/Film: 9 mm.

hkl	Intensität	$n \cdot \lambda$ (Å)	hkl	Intensität	$n \cdot \lambda$ (Å)
1 0 1	m.	4·3	1 1 1	m.	2·5
0 1 1	m.		$\bar{1}$ 1 1	m.	
$\bar{1}$ 0 1	m.		$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	m.	
0 $\bar{1}$ 1	m.		1 $\bar{1}$ 1	m.	

[1]) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, 2. Aufl., New York 1931.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$h\,k\,l$	Intensität	$n \cdot \lambda$ (Å)	$h\,k\,l$	Intensität	$n \cdot \lambda$ (Å)
$2\,0\,1$	m.	1·4	$2\,3\,1$	st.st.	0·47
$0\,2\,1$	m.		$\bar{3}\,2\,1$	st.st.	
$\bar{2}\,0\,1$	m.		$\bar{2}\,\bar{3}\,1$	st.st.	
$0\,\bar{2}\,1$	m.		$3\,\bar{2}\,1$	st.st.	
$2\,1\,1$	st.	1·1	$3\,2\,1$	st.	
$1\,\bar{2}\,1$	st.		$2\,3\,1$	st.	
$\bar{2}\,\bar{1}\,1$	st.		$\bar{3}\,\bar{2}\,1$	st.	
$\bar{1}\,2\,1$	st.		$2\,3\,1$	st.	
$1\,2\,1$	st.st.st.		$1\,4\,1$	ss.	0·36
$\bar{2}\,1\,1$	st.st.st.		$4\,\bar{1}\,1$	ss.	
$1\,\bar{2}\,1$	st.st.st.		$\bar{1}\,\bar{4}\,1$	ss.	
$2\,\bar{1}\,1$	st.st.st.		$\bar{4}\,1\,1$	ss.	
$3\,0\,1$	st.	0·66	$4\,1\,1$	m.	
$0\,3\,1$	st.		$\bar{1}\,4\,1$	m.	
$\bar{3}\,0\,1$	st.		$\bar{4}\,\bar{1}\,1$	m.	
$0\,\bar{3}\,1$	st.		$1\,\bar{4}\,1$	m.	
$3\,3\,2$	s.	0·64			
$\bar{3}\,3\,2$	s.				
$\bar{3}\,\bar{3}\,2$	s.				
$3\,\bar{3}\,2$	s.				

Tabelle 2. Pulveraufnahme von BPO_4 (Film-Nr. Σ 90). Elektronenrohr von H. C. F. Müller mit Kupferantikathode und Nickelfilter. 30 kV, 20 mA, 3·5 Stunden Belichtung. Kameradurchmesser: 57·4 mm. Stäbchendicke: 0·8 mm.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$ beob.	$\sin^2\varphi$ ber.	$h\,k\,l$
1	130	25·6		24·45	0·04484	0·04494	1 0 1
2	4	27·6		26·5	0·05253	0·05368	0 0 2
3	10	30·1		29·0	0·06269	0·06304	1 1 0
4	90	41·1	40·04	40·05	0·11726	0·11672	1 1 2
5	6	46·95		45·95	0·15235	0·15230	1 0 3
6	48	49·8	48·85	48·85	0·17099	0·17102	2 1 1
7	16	51·2		50·25	0·18029	0·17976	2 0 2
8	1·5	56·4?		55·5	0·21680	0·21472	0 0 4
9	10	61·25	60·39	60·4	0·25303	0·25216	2 2 0
10	52	64·8		63·9	0·28003	0·27776* 0·27838	1 1 4 2 1 3
11	3·5	67·05		66·1	0·29743	0·29710	3 0 1
12	3·5	68·2		67·2	0·30624	0·30584	2 2 2
13	10	69·35		68·3	0·31513	0·31520	3 1 0
14	26	72·55	71·48	71·5	0·34135	0·34080	2 0 4
15	18	75·9		74·8	0·36891	0·36702 0·36888	1 0 5 3 1 2

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$ beob.	$\sin^2\varphi$ ber.	$h\,k\,l$
16	12	80·1		79·0	0·40460	0·40446	3 0 3
17	23	82·25		81·15	0·42307	0·42318	3 2 1
18	3	87·2		86·1	0·46599	0·46688	2 2 4
19	16	90·2		89·1	0·49215	0·48312* 0·49310	0 0 6 2 1 5
20	2·5	91·4		90·3	0·50262	0·50432	4 0 0
21	12	94·65		93·5	0·53052	0·52992 0·53054	3 1 4 3 2 3
22	21	96·75	95·60	95·6	0·54879	0·54616* 0·54926	1 1 6 4 1 1
23	6·5	97·75		96·6	0·55747	0·55800	4 0 2
24	12	105·15		104·1	0·62181	0·60920 0·61918 0·62104	2 0 6 3 0 5 3 3 2
25	8	106·2	105·20	105·2	0·63109	0·63040	4 2 0
26	2·5	109·3		108·3	0·65700	0·65662	4 1 3
27	8·5	113·45		112·45	0·69094	0·68408* 0·68910	4 2 2 1 0 7
28	4	117·0		116·0	0·71919	0·71904	4 0 4
29	1·5 ?	119·0		118·0	0·73474	0·73528	2 2 6
30	5	120·35		119·35	0·74507	0·74526	3 2 5
31	2·5	125·45	* 124·5	124·4	0·78248	0·78208	3 3 4
32	12	128·0		126·9	0·80021	0·79832 0·80142	3 1 6 5 0 1
33	9	130·55		129·4	0·81737	0·81518 0·81952	2 1 7 5 1 0
34	5	134·95		133·75	0·84576	0·84512	4 2 4
35	5	137·25		136·0	0·85997	0·85888	0 0 8
36	18	139·8	* 138·5	138·5	0·87448	0·87134 0·87320	4 1 5 5 1 2
37	26	146·9		145·4	0·91198	0·90878	5 0 3
38	17	150·65		149·1	0·92905	0·92750	5 2 1

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03152\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}01342 \cdot l^2$$
$$a = 4{\cdot}334\ \text{Å}. \quad c = 6{\cdot}643\ \text{Å}. \quad c : a = 1{\cdot}533.$$

Die mit (?) versehene Intensität von Reflex 29 ist nur unsicher zu bestimmen, da für die Untergrundschwärzung nicht nur die Allgemeinschwärzung in Frage kommt, sondern auch Schwärzung, die von dem sehr benachbarten Reflex 30 herrührt.

Auf Grund der Kenntnis der Symmetrieklasse und des Achsenverhältnisses lassen sich die Pulveraufnahmen eindeutig nach der Methode von A. W. Hull und W. P. Davey[1]) indizieren. Die Tabellen 2 und 3 zeigen, dass die sich aus den Hullschen Kurven ergebende Indizierung bei beiden Stoffen alle beobachteten Reflexe erklärt. Die in Spalte 2 angegebenen Intensitätsmasszahlen wurden

[1]) A. W. Hull und W. P. Davey, Physic. Rev. **17**, 549. 1921.

Tabelle 3. **Pulveraufnahme von $BAsO_4$** (Film-Nr. Σ 120).
Elektronenrohr von H. C. F. Müller mit Kupferantikathode und Nickelfilter. 30 kV, 20 mA, 1·5 Stunden Belichtung. Kameradurchmesser: 57,4 mm. Stäbchendicke: 0,8 mm.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Int.	$2d$ (mm) Mittel	2φ Eichwert in Grad	2φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$ beob.	$\sin^2\varphi$ ber.	$h\,k\,l$
1	65	25·1		23·8	0·04252	0·04260	1 0 1
2	8	27·35		26·1	0·05099	0·05124	0 0 2
3	13	29·55		28·3	0·05976	0·05958	1 1 0
4	50	40·15	38·90	38·9	0·11088	0·11082	1 1 2
5	5	41·6		40·4	0·11923	0·11916	2 0 0
6	14	46·1		44·9	0·14583	0·14508	1 0 3
7	30	48·7		47·5	0·16220	0·16176	2 1 1
8	17	50·0	48·77	48·8	0·17066	0·17040	2 0 2
9	10	59·7		58·5	0·23875	0·23832	2 2 0
10	32	63·25		62·0	0·26526	{ 0·26424 0·26454	1 1 4 2 1 3
11	6	65·2		64·0	0·28081	0·28092	3 0 1
12	6	66·4		65·2	0·29027	0·28956	2 2 2
13	9	67·4	66·17	66·2	0·29823	0·29790	3 1 0
14	16	70·6		69·4	0·32408	0·32412	2 0 4
15	20	73·85		72·6	0·35048	{ 0·34914 0·35004	3 1 2 1 0 5
16	9	77·85		76·6	0·38413	0·38340	3 0 3
17	16	79·8	78·49	78·5	0·40032	0·40008	3 2 1
18	4	84·65		83·35	0·44210	0·44328	2 2 4
19	10	87·7		86·4	0·46860	{ 0·46116* 0·46920	0 0 6 2 1 5
20	2?	88·5		87·2	0·47558	0·47664	4 0 0
21	10	91·65		90·3	0·50262	{ 0·50256 0·50286	3 2 3 3 1 4
22	14	93·55		92·2	0·51919	{ 0·51924 0·52074	4 1 1 1 1 6
23	2?	94·35		93·0	0·52617	0·52788	4 0 2
24	9	101·4		100·0	0·58682	{ 0·58032* 0·58836 0·58746	2 0 6 3 0 5 3 3 2
25	4	102·3		100·9	0·59455	0·59580	4 2 0
26	6	105·55	*104·12	104·1	0·62181	0·62172	4 1 3
27	6	108·4		107·0	0·64619	0·64704	4 2 2
28	4	109·6		108·2	0·65617	0·65748	1 0 7
29	4	112·65		111·25	0·68121	0·68160	4 0 4
30	?	114·6?		113·2	0·69697	0·69948	2 2 6
31	7	115·95		114·55	0·70775	0·70752	3 2 5
32	4	120·35	*118·88	118·9	0·74164	0·74118	3 3 4
33	11	122·6		121·15	0·75864	{ 0·75756 0·75906	5 0 1 3 1 6
34	7	124·85		123·4	0·77524	{ 0·77454 0·77664	5 1 0 2 1 7
35	7	128·4	*127·03	126·95	0·80056	0·80075	4 2 4
36	13	132·3		130·8	0·82671	{ 0·81984* 0·82578 0·82668	0 0 8 5 1 2 4 1 5

Tabelle 3. (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Int.	2 d mm) Mittel	2 φ Eichwert in Grad	2 φ korr. in Grad	$\sin^2\varphi$ beob.	$\sin^2\varphi$ ber.	*hkl*
37	11	137·75	*136·12	136·15	0·86058	0·86004	503
38	7	140·85		139·2	0·87850	{ 0·87672 0·87942	521 118

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}02979\,(h^2 + k^2) + 0{\cdot}01281 \cdot l^2$$
$$a = 4{\cdot}458\ \text{Å}. \quad c = 6{\cdot}797\ \text{Å}. \quad c:a = 1{\cdot}525.$$

Mit (?) versehene Intensitätszahlen sind infolge von Koinzidenzen unsicher.

durch Photometrieren der Filme gewonnen und auf $I_{220} = 10$ bezogen. Die Eichwerte für $2\,\varphi$ sind Mittelwerte aus mehreren Filmen, die mit Silber als Eichsubstanz nach der Methode von R. W. G. WYCKOFF[1]) hergestellt wurden. Als Eichlinien wurden nur gut vermessbare Linien mittlerer Intensität benutzt, sofern sie nicht Koinzidenzen mehrerer Formen darstellten. Aus diesen Eichwerten wurden dann die Gitterkonstanten berechnet und aus diesen wiederum einige Eichwerte, die in den Tabellen mit (*) bezeichnet sind. Die mit (*) bezeichneten Sinusquadrate koinzidieren zwar mit den angeklammerten Werten, sind aber doch so viel kleiner als diese, dass sie für die äusseren Kanten der Reflexe nichts beitragen und daher für die Aufspaltung der Sinusquadrate nicht mit heranzuziehen sind. Zur Kontrolle wurden noch weitere Filme vollständig ausgewertet, unter anderen die Filme Nr. Σ 6 (BPO_4) und Nr. Σ 111 ($BAsO_4$), aus denen die Gitterkonstanten berechnet sind, die in der vorläufigen Mitteilung[2]) der Ergebnisse dieser Untersuchung angegeben wurden:

BPO_4: $a = 4{\cdot}334 \pm 0{\cdot}008$ Å, $c = 6{\cdot}643 \pm 0{\cdot}008$ Å, $c:a = 1{\cdot}533 \pm 0{\cdot}016$ Å.
$BAsO_4$: $a = 4{\cdot}459 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 6{\cdot}796 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c:a = 1{\cdot}524 \pm 0{\cdot}012$ Å.

Als wahrscheinlichste Werte der Gitterkonstanten dürfen die aus den Eichwerten berechneten gelten:

BPO_4: $a = 4{\cdot}332 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 6{\cdot}640 \pm 0{\cdot}008$ Å, $c:a = 1{\cdot}533 \pm 0{\cdot}014$ Å.
$BAsO_4$: $a = 4{\cdot}458 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 6{\cdot}796 \pm 0{\cdot}008$ Å, $c:a = 1{\cdot}525 \pm 0{\cdot}014$ Å.

Aus diesen Werten folgt mit Hilfe der gemessenen Dichten (vgl. S. 218) als Zahl der Moleküle in der Elementarzelle $Z = 1{\cdot}97$

1) R. W. G. WYCKOFF, Z. Krist. **59**, 55. 1923. 2) GUSTAV E. R. SCHULZE, Naturw. **21**, 562. 1933. Für BPO_4 ist dort versehentlich $c = 6{\cdot}636$ Å angegeben.

für BPO_4 und $Z = 1\cdot99$ für $BAsO_4$, d. h. die Zelle enthält zwei Moleküle. Umgekehrt folgt daraus als röntgenographische Dichte von

$$BPO_4: d = 2\cdot802 \quad BAsO_4: d = 3\cdot660$$

in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Als weitere wichtige Tatsache lassen die Pulveraufnahmen erkennen, dass die Elementarzelle innenzentriert ist, denn es treten nur Reflexe mit gerader Indexsumme auf. Um eine durch Koinzidenzen nicht gestörte Flächenstatistik zu erhalten, wurden Dreh- und Schwenkaufnahmen um die a- und c-Achse hergestellt. Diese gestatteten zugleich eine unabhängige Kontrolle der Gitterkonstanten und eine Nachprüfung des Intensitätsunterschiedes zwischen Reflexen (hkl) und (khl). In Ermangelung geeigneter Kristalle von BPO_4 konnten diese Aufnahmen jedoch nur von $BAsO_4$ gemacht werden.

Die Schwenkaufnahmen wurden derart hergestellt, dass der Schwenkbereich 13° betrug und von Aufnahme zu Aufnahme um 10° verschoben wurde, so dass sich diejenigen Reflexe, die nahe der Grenze eines Schwenkbereiches liegen, auf zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen befinden. Zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlung diente ein Siemens-Reiniger-Veifa-Elektronenrohr mit Kupferantikathode und Nickelfilter. Ein Kontrollspektrogramm ergab, dass ausser Kupferstrahlung auch Eisenstrahlung ($K\alpha$ und $L\alpha$) mit merklicher Intensität emittiert wurde. Tatsächlich traten bei den Schwenkaufnahmen von den bestreflektierenden Flächen Reflexe dieser Wellenlängen auf, die aber leicht als von Fremdstrahlung herrührend erkannt werden konnten. Die Betriebsdaten waren: 35 kV, 20 mA, 8 Stunden Belichtungszeit. Auf diese Weise wurden um die c-Achse 18 Aufnahmen gemacht, dem Schwenkbereich von 0° bis 180° entsprechend; dabei erwiesen sich um 90° versetzte Aufnahmen als völlig identisch, wie es bei tetragonaler Symmetrie erwartet werden musste. Die Nachprüfung der Identitätsperioden längs der a- und c-Achse bestätigte die aus den Pulveraufnahmen erhaltenen Werte.

Die Flächenstatistik für $BAsO_4$, wie sie sich aus den Dreh- und Schwenkaufnahmen durch Auswertung mit dem reziproken Gitter[1]) ergibt, findet man in Tabelle 5 (S. 232). In Spalte 2 sind die beobachteten Intensitäten aufgeführt, und zwar unter (a) die bei einer Drehaufnahme um die a-Achse (Film-Nr. Σ 106) beobachteten und

[1]) I. D. BERNAL, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 117. 1926. W. SCHNEIDER, Z. Krist. **69**, 41. 1928.

unter (b) die auf den Schwenkaufnahmen um die c-Achse (Filme Nr. Σ 60 bis Σ 68) beobachteten Werte. Die Intensitätsmasszahlen sind Mittelwerte aus visuellen Schätzungen gleicher Reflexe auf verschiedenen Filmen. Die Schätzung erfolgte mit im hiesigen Institut gebräuchlichen Vergleichsstreifen[1]); dabei bezeichnet n eine Intensität I_n:

$$I_n = 2^{n-1} \cdot I_0,$$

wenn I_0 die eine eben noch erkennbare Schwärzung hervorrufende Intensität bedeutet. Unter (c) sind dann die sich aus diesen beobachteten Werten ergebenden Intensitätsverhältnisse zwischen Reflexen (hkl) und (khl) angegeben. Da auf den Schwenkaufnahmen nur drei Schichtlinien auftraten, sind zur Vervollständigung der Statistik unter (d) die bei den Pulveraufnahmen beobachteten Intensitäten aus Tabelle 3 aufgeführt. (Über die in den Spalten 3 und 4 enthaltenen berechneten Intensitäten siehe weiter unten S. 231.) Die Tabelle zeigt, dass kein Reflex mit ungerader Indexsumme auftritt; dagegen sind diejenigen mit gerader Indexsumme, soweit sie im Beobachtungsbereich liegen, sämtlich vorhanden bis auf (0 0 4), der als zufällig ausgelöscht anzusehen ist. Die einzige beobachtete Auslöschungsregel ist somit die ein innenzentriertes Translationsgitter fordernde.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse, dass

(I) die Röntgensymmetrie C_{4h},

(II) die Translationsgruppe Γ_t'' ist und

(III) die Elementarzelle zwei Moleküle BPO_4 ($BAsO_4$)

enthält, lässt sich die Struktur eindeutig bestimmen mittels der einzigen Forderung (IV), dass die berechneten Intensitäten möglichst gut mit den beobachteten übereinstimmen sollen. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, keine weiteren Annahmen, etwa über die Partikelabstände oder die Art der Koordination, zu benutzen.

Zunächst muss die Raumgruppe bestimmt werden. In den Symmetrieklassen mit der Röntgensymmetrie C_{4h} gibt es fünf Raumgruppen mit der Translationsgruppe Γ_t'', nämlich: S_4^2, C_4^5, C_4^6, C_{4h}^5 und C_{4h}^6. Die Raumgruppen C_4^6 und C_{4h}^6 lassen sich sofort ausschliessen, denn in ihnen müsste nach den Auslöschungstabellen von K. Herrmann[2]) die zweite, sechste, zehnte usw. Ordnung von (0 0 1) ausgelöscht sein, was indessen nicht der Fall ist, wie die Flächenstatistik

[1]) Siehe z. B. F. Laves, Z. Krist. 84, 275. 1933. [2]) K. Herrmann, Z. Krist. 68, 288. 1928.

zeigt. Um nun auch C_4^5 und C_{4h}^5 ausschliessen zu können, müssen alle in diesen Raumgruppen möglichen Anordnungen auf ihre Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten untersucht werden. Diese Untersuchung ist sehr einfach, da die Lage des Sauerstoffes in beiden Fällen von vornherein festliegt. Ist nämlich in C_4^5 die allgemeine Punktlage (*c*) (Bezeichnung nach WYCKOFF[1])) nicht besetzt, so haben die dann möglichen Anordnungen im Widerspruch zu (I) C_{4v}-Symmetrie; (*c*) muss also besetzt werden. Das kann wegen der 8-Zähligkeit von (*c*) nach (III) nur mit Sauerstoff geschehen. Ganz analog schliesst man, dass der Sauerstoff in C_{4h}^5 die 8-zählige, spezielle Punktlage (*h*) besetzen muss (die allgemeine Punktlage ist hier 16-zählig, also mit (III) unvereinbar). Es ist bemerkenswert, dass diese beiden, in C_4^5 und C_{4h}^5 einzig möglichen Sauerstofflagen ebene Anordnungen von je vier Sauerstoffpartikeln sind, also von vornherein als sehr unwahrscheinlich gelten können. Der exakte Ausschluss dieser Möglichkeiten erfolgt mit Hilfe des Intensitätsvergleiches der Prismenzone. Denn der Strukturfaktor dieser Zone ist für alle in beiden Raumgruppen möglichen Anordnungen (einschliesslich der Fälle statistischer Verteilung von Phosphor (Arsen) und Bor in einer 4-zähligen Punktlage) der gleiche, da es nicht auf die räumliche Anordnung selbst, sondern nur auf ihre Projektion auf die Basisebene ankommt. Der gemeinsame Strukturfaktor lautet für BPO_4:

$$s_F^{(hk0)} = \{F_P + F_B + 2F_O \cdot [\cos 2\pi(hx+ky) + \cos 2\pi(hy-kx)]\}^2, \quad (1)$$

dabei bedeuten F_P, F_B und F_O die Atomstreufaktoren, die der bekannten Arbeit[2]) von JAMES und BRINDLEY entnommen wurden, h, k, l die Indices der reflektierenden Flächen und x, y, z die kartesischen Koordinaten der Atome. Der Intensitätsvergleich wird zweckmässig an BPO_4 durchgeführt, weil hier der Einfluss der Parameteränderungen grösser ist als bei $BAsO_4$, entsprechend dem kleineren Unterschied im Reflexionsvermögen zwischen Phosphor und Sauerstoff.

Die Intensität, die bei einer Pulveraufnahme von einer Flächenform $\{hkl\}$ reflektiert wird, ist proportional der Flächenhäufigkeitszahl s, dem Polarisationsfaktor P, dem LORENTZ-Faktor L und dem Strukturfaktor s_F (unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses):

$$I_{hkl} \sim s \cdot P \cdot L \cdot s_F = s \cdot \frac{1+\cos^2 2\varphi}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2\varphi \cdot \cos\varphi} \cdot s_F. \quad (2)$$

---

[1]) R. W. G. WYCKOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. Washington 1930. [2]) R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY, Z. Krist. 78, 470. 1931.

Um bei der Variation der Parameter physikalisch sinnvolle Grössen zu verändern, empfiehlt es sich, an Stelle der kartesischen Koordinaten x, y, z Zylinderkoordinaten r, φ, z einzuführen. $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ bedeutet dann den halben Abstand zweier Sauerstoffpartikeln und $\varphi = \operatorname{arc\,tg}(y:x)$ den Winkel, den die Basisprojektion des Fahrstrahles vom Eckpunkt der Elementarzelle zu einer Sauerstoffpartikel mit einer Zellenkante (a-Achse) einschliesst.

Es soll nun gezeigt werden, dass es unmöglich ist, r und φ so zu wählen, dass (2) in Verbindung mit (1) die beobachteten Intensitäten liefert, d. h. dass die Raumgruppen C_4^5 und C_{4h}^5 unmögliche Anordnungen ergeben. Eine starke Einschränkung des Variationsgebietes

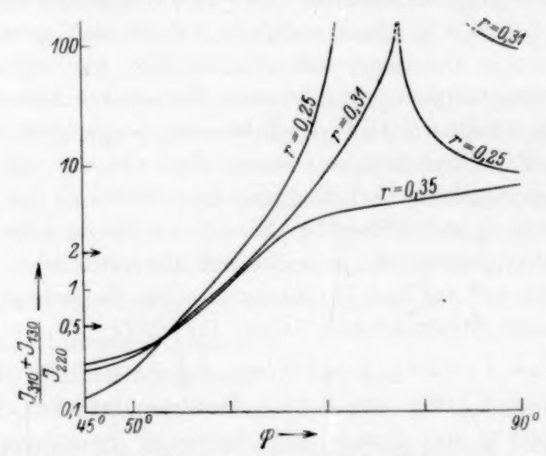


Fig. 3. Intensitätsverhältnis $(I_{310} + I_{130}) : I_{220}$ als Funktion von φ für verschiedene r.

von r und φ ergibt sich durch Vergleich der Formen $\{220\}$ und $\{310\}$; beider Reflexe liegen benachbart im mittleren Glanzwinkelbereich und gehören derselben Zone an, sind also gut vergleichbar. Sie treten stets mit gleicher Intensität auf, so dass das Verhältnis $(I_{310} + I_{130}) : I_{220}$ gleich 1 sein muss, und eine Anordnung, die ein solches > 2 oder $< 0{\cdot}5$ berechnen lässt, ausgeschlossen werden kann. Fig. 3 zeigt den Wert dieses Verhältnisses für verschiedene r in Abhängigkeit von φ (es genügt natürlich, φ um 45° zu variieren, denn ein Übergang zum Komplementwinkel bedeutet nur Vertauschung von x und y, das ist dasselbe wie Vertauschung von h und k). Aus Fig. 3 kann man für verschiedene r-Werte je zwei φ-Werte entnehmen, zwischen denen gilt: $0{\cdot}5 < (I_{310} + I_{130}) : I_{220} < 2$. Stellt man diese unteren und oberen

Grenzwerte für φ in Abhängigkeit von r dar, wie es in Fig. 4 geschehen ist, so kann nur noch in dem Gebiet zwischen den beiden Kurven Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten erwartet werden. Um auch das auszuschliessen, betrachtet man im Teilgebiet A ($r < 0{\cdot}3$) die auch gut vergleichbaren Flächenformen $\{400\}$ und $\{330\}$, welch letztere keine beobachtbare Intensität reflektiert; trotzdem berechnet sich das Verhältnis $I_{330}:I_{400}$ in A durchweg >1 und sinkt erst an der Grenze auf $0{\cdot}5$, was auch noch im Widerspruch zur Beobachtung steht. Im Teilgebiet B ($r > 0{\cdot}3$) ergibt sich für das Intensitätsverhältnis $(I_{420}+I_{240}):(I_{310}+I_{130})$ ein Widerspruch, indem (1) den Wert $0{\cdot}4$ liefert, im Gegensatz zu dem beobachteten Wert $0{\cdot}8$.

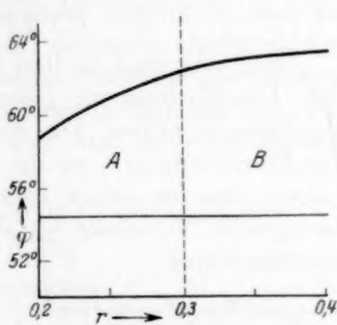


Fig. 4. Untere und obere Grenzwerte von φ als Funktion von r.

Damit ist gezeigt, dass die Raumgruppen C_4^5 und C_{4h}^5 mit den Beobachtungen unverträgliche Anordnungen ergeben, und es bleibt als einzige tetragonale Raumgruppe S_4^2 übrig. Auch sie hat höhere Symmetrie, wenn die allgemeine, 8-zählige Punktlage nicht besetzt ist, so dass man notwendig den Sauerstoff in ihr angebracht denkenmuss (III). Willkür besteht dann nur noch bezüglich der Anordnung von Phosphor (Arsen) und Bor; da es vier 2-zählige Punktlagen (a), (b), (c) und (d) gibt, hat man zunächst zwölf Möglichkeiten:

$A_1)$ $2\,P(As)$ in (a), $2\,B$ in (b)
$A_2)$ $2\,P(As)$ in (b), $2\,B$ in (a)
$A_3)$ $2\,P(As)$ in (c), $2\,B$ in (d)
$A_4)$ $2\,P(As)$ in (d), $2\,B$ in (c)
$B_1)$ $2\,P(As)$ in (a), $2\,B$ in (c)
$B_2)$ $2\,P(As)$ in (c), $2\,B$ in (a)
$B_3)$ $2\,P(As)$ in (a), $2\,B$ in (d)
$B_4)$ $2\,P(As)$ in (d), $2\,B$ in (a)
$B_5)$ $2\,P(As)$ in (b), $2\,B$ in (c)
$B_6)$ $2\,P(As)$ in (c), $2\,B$ in (b)
$B_7)$ $2\,P(As)$ in (b), $2\,B$ in (d)
$B_8)$ $2\,P(As)$ in (d), $2\,B$ in (b)

von denen jedoch A_1 bis A_4 und B_1 bis B_8 untereinander topologisch identisch sind. Schliesslich ist noch die allerdings unwahrscheinliche Möglichkeit einer statistischen Verteilung von $P(As)$ und B in einer 4-zähligen Punktlage zu berücksichtigen; dies liefert die topologisch identischen Vorschläge:

C_1) $2\,P(As)$ und $2\,B$ in (e)
C_2) $2\,P(As)$ und $2\,B$ in (f).

Nunmehr sind die drei Strukturvorschläge (A), (B) und (C) auf ihre Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zu prüfen. Da (A) und (C) für die Prismenzone die gleichen Strukturfaktoren (1) wie die Vorschläge der Raumgruppen C_4^5 und C_{4h}^5 haben, sind sie sofort auszuschliessen. Der einzig noch mögliche tetragonale Vorschlag ist also (B); mit dem ihm entsprechenden Strukturfaktor

$$\left.\begin{aligned} s_F = \Big\{ & F_P + F_B \cos\left(2\pi\frac{2k+l}{2}\right) + F_O[\cos 2\pi(hx+ky+lz) \\ & + \cos 2\pi(-hy+kx-lz) + \cos 2\pi(-hx-ky+lz) \\ & + \cos 2\pi(hy-kx-lz)]\Big\}^2 + \Big\{F_B \sin\left(2\pi\frac{2k+l}{2}\right) + F_O[\sin\cdots]\Big\}^2 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

lassen sich in der Tat durch geeignete Wahl der Parameter Intensitäten berechnen, die mit den beobachteten in völliger Übereinstimmung sind. Die genaue Festlegung der Parameter ist allerdings dadurch erschwert, dass sich nur der Sauerstoff in parameterabhängiger Lage befindet und sein Streuvermögen klein ist im Vergleich zu dem des Phosphors und gar dem des Arsens. Als Parameter erwiesen sich die schon oben (S. 228) eingeführten Zylinderkoordinaten r, φ, z zweckmässig. Als wahrscheinlichste Werte können angesehen werden:

für BPO_4: $r = 0{\cdot}294$, $\varphi = 62°$, $z = 0{\cdot}131$,
für $BAsO_4$: $r = 0{\cdot}306$, $\varphi = 58°$, $z = 0{\cdot}140$.

Die entsprechenden kartesischen Koordinaten sind:

für BPO_4: $x = 0{\cdot}138$, $y = 0{\cdot}260$, $z = 0{\cdot}131$,
für $BAsO_4$: $x = 0{\cdot}160$, $y = 0{\cdot}260$, $z = 0{\cdot}140$.

Indessen überschneiden sich die Parameterintervalle für beide Verbindungen, und man erhält auch mit den gemeinsamen Werten:

$r = 0{\cdot}306$, $\varphi = 62°$, $z = 0{\cdot}135$,
oder $x = 0{\cdot}145$, $y = 0{\cdot}270$, $z = 0{\cdot}135$,

befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten.

Tabelle 4 enthält in Spalte 2, Tabelle 5 in Spalte 2d die bei den Pulveraufnahmen beobachteten Intensitäten (bezüglich der Spalten 2a bis 2c vgl. die Erläuterungen auf S. 226). In den Spalten 3 und 4 sind die berechneten Intensitäten aufgeführt, und zwar ergeben sich die Werte in Spalte 3 aus den als wahrscheinlichste bezeichneten Parametern, und die in Spalte 4 aus den für beide Stoffe gemeinsam geltenden Werten. Für $BAsO_4$ sind in Tabelle 5 unter 3a und 4a die Intensitäten für Reflexe (hkl) und (khl) getrennt aufgeführt, um einen Vergleich mit dem aus den Schwenkaufnahmen gewonnenen Intensitätsverhältnis zu ermöglichen. Die Übereinstimmung kann als völlig bezeichnet werden, jedoch bemerkt man, dass die ersten Reflexe

Tabelle 4. Vergleich beobachteter und berechneter Intensitäten für BPO_4

Erläuterungen im Text siehe oben.

1	2	3	4	1	2	3	4
hkl	Intensitäten beob.	ber.		hkl	Intensitäten beob.	ber.	
101	130	330	260	402	6·5	6	4
002	4	7	3	330	—	0	0
110	10	16	10	206	2?	2	1
112	90	112	100	305 }	11·5	11·5	10
200	—	0	0	332 }			
103	6	7	6	420	8	8·5	7
121	48	43	39	413	2·5	2·8	3
202	16	22	18	422 }	8·5	11	10
004	1·5	1	1	107 }			
220	10	10	10	404	4	4·4	4
213 }	52	52	45	226	1·5?	2	2
114 }				325	5	5	5
301	3·5	4	5	334	2·5	2·8	3·5
222	3·5	4	4	316 }			
310	10	10	11	501 }	12	15	14
204	26	25	21	431 }			
105 }	18	18	15	510 }	9	10	9
312 }				217 }			
303	12	10	9	424	5	4·2	5
321	23	19	16	008	5	4·9	4
224	3	3·5	3	415 }	17·5	17	16
006 }	16	16	13	512 }			
215 }				433 }	26	31	27
400	2·5	2·5	2	503 }			
314 }	12	11	8	118	—	1	3
323 }				521	17	19	16
116 }	21	19	15				
411 }							

Die mit (?) versehenen Intensitäten sind infolge von Koinzidenzen schwer zu bestimmen.

Tabelle 5. **Vergleich beobachteter und berechneter Intensitäten für $BAsO_4$.**

Erläuterungen im Text S. 226 und 231.

1	2				3		4	
hkl	a	b	c	d	a	b	a	b
	beobachtete Intensitäten				berechnete Intensitäten			
101	8	9		65		170		230
002	6	—		8		12		19
110	6	8		13		31		35
112	7	9		50		53		66
200	2	5		5		4		6
103	5	8		14		15		20
211	6	6·5	1	} 30	8	} 34	8	} 43
121	7·5	8·5	3—4		26		35	
202	4	8		17		20		24
004	—			—		0		1
220	5	8		10		10		10
213		7·2	2		18		24	
123		6·3	1	} 32	8	} 34	9	} 43
114								
301	3	7		6		6		8
222	4	6		6		6		8
310		6	1	} 9	1·5	} 7	2	} 11
130		7·8	3—4		5·5		9	
204	4			16		14		17
312		7	1·5		7		9	
132		6·5	1	} 20	6	} 19	7	} 22
105	3							
303	3	6·5		9		7		5
321		6·5	1	} 16	5	} 13	6	} 16
231		7	1·5		8		10	
224				4		3		4
006	2					1		1
215				10		8		11
400	2	6		2?		2		3
323		6	2		3		4	
233		5	1	} 10	1	} 9	2	} 12
314								
411		6·5	2		5		6	
141		5·5	1	} 14	3	} 12	4	} 16
116								
402	2	6		2?		2		4
330		5		—		1		1
206				1?		1·4		2
332		6		} 9		} 7		} 9
305								
420		6·7	1·5	} 4	2·2	} 4	3·2	} 6
240		6	1		1·8		2·8	
413		3·5	1	} 6	1	} 4	1·5	} 5
143		5·3	3		3		3·5	
422		5·3	1	} 6	2	} 5	2·5	} 6
242		6·3	2		3		3·5	
107				4		3		4
404	2			4		3		4
226				2?		3		3

Tabelle 5. (Fortsetzung).

1	2				3		4	
hkl	a	b	c	d	a	b	a	b
	beobachtete Intensitäten				berechnete Intensitäten			
325				7		5		6
334				4		3		4
431		5	1		1·4		2	
341		6	2	11	2·5	14	2·6	16
501		6·5						
316			0					
510		6·5	8–12		2·4		2·8	
150		3·3	1	7	0·23	7	0·3	9
217								
424				7		7		7
512								
008				13		15		21
415								
503				11		14		19
433								
521				7		10		15
118								

durch einen bei kleinen Glanzwinkeln häufiger beobachteten Absorptionseffekt[1]) geschwächt sind.

Die Grenzen der Parameterintervalle werden für r und φ an Reflexen der Prismenzone festgelegt. Zunächst für BPO_4: Das Verhältnis $(I_{310}+I_{130}):I_{220}$, das gleich 1 beobachtet wird, ist im interessierenden Gebiet mit r nur sehr langsam veränderlich, gestattet also φ festzulegen, und zwar auf 60° bis 63°, denn für mittleres r ($r=0{\cdot}3$) hat das Verhältnis bei $\varphi=60°$ den Wert 0·75 und bei $\varphi=63°$ den Wert 1·3. Die obere Grenze für r ergibt sich zu 0·318 daraus, dass dann für $\varphi<62°$ $(I_{420}+I_{240}):I_{220}\leqslant 0{\cdot}6$ wird und für $\varphi\geqslant 62°$ $(I_{420}+I_{240}):(I_{310}+I_{130})\leqslant 0{\cdot}6$ ist, während beide Verhältnisse gleich 0·8 beobachtet sind. Andererseits ist $(I_{420}+I_{240}):I_{220}\geqslant 1$ für jedes φ bei $r=0{\cdot}27$, so dass dieser Wert als untere Grenze dienen kann. Nach dieser Festlegung von r und φ liefern die Intensitäten von (101), (200) und (110) die Grenzen für z, so dass man folgendes Ergebnis für BPO_4 hat:

$$r=0{\cdot}294\pm0{\cdot}024,\quad \varphi=61{\cdot}5\pm1{\cdot}5°,\quad z=0{\cdot}131\pm0{\cdot}004,$$

oder für kartesische Koordinaten:

$$x=0{\cdot}15\pm0{\cdot}03,\quad y=0{\cdot}26\pm0{\cdot}025,\quad z=0{\cdot}131\pm0{\cdot}004.$$

[1]) Vgl. z. B. F. Laves, Z. Krist. 84, 292. 1933.

Bei $BAsO_4$ konnte die Parameterfestlegung wegen der grösseren Verschiedenheit des Streuvermögens von Arsen und von Sauerstoff nur mit etwas kleinerer Genauigkeit erfolgen, obwohl hier noch die Intensitäten aus den Schwenkaufnahmen zur Verfügung standen. Obere Grenze für φ ist 64°, denn bei diesem Wert wird für $r \geqslant 0{\cdot}306$ $I_{510}:I_{150} \leqslant 6$, während 8 bis 10 beobachtet wird, und für $r < 0{\cdot}306$ wird $I_{130}:I_{310} \geqslant 5$ anstatt 3 bis 4. Untere Grenze ist $\varphi = 55°$, denn es wird $(I_{310}+I_{130}):I_{220} \leqslant 0{\cdot}6$ anstatt 0·9 für $r \leqslant 0{\cdot}306$ und für $r > 0{\cdot}306$ $I_{130}:I_{310} \sim 2$ anstatt 3 bis 4. Die obere Grenze für r ist 0·332, denn für $\varphi \geqslant 62°$ wird $I_{510}:I_{150} \leqslant 5$ anstatt 8 bis 10 und für $\varphi < 62°$ wird $I_{130}:I_{310} \leqslant 2{\cdot}7$ anstatt 3 bis 4. Die untere Grenze schliesslich ist

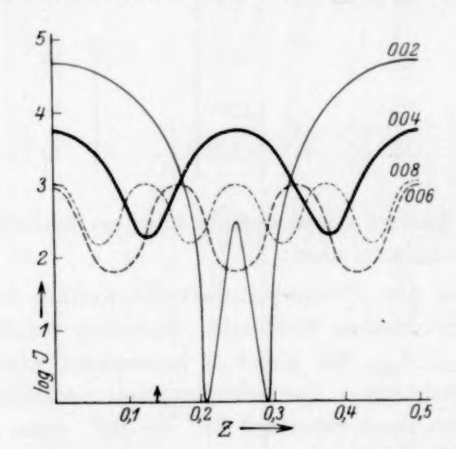


Fig. 5. Intensitäten der Basisserie von $BAsO_4$ als Funktion von z.

$r = 0{\cdot}292$, denn für $\varphi \geqslant 60°$ wird $I_{130}:I_{310} \geqslant 5$, während für $\varphi < 60°$ $I_{240} > I_{420}$ wird, im Gegensatz zur Beobachtung. Der z-Parameter kann in der Serie der Basisebenen festgelegt werden unter Berücksichtigung der Tatsache, dass (004) nicht, (006) und (008) mit etwa gleicher, schwacher und (002) mit erheblich stärkerer Intensität auftritt (siehe Fig. 5[1]): $0{\cdot}135 < z < 0{\cdot}145$. Mithin lautet das Ergebnis für $BAsO_4$:

$$r = 0{\cdot}312 \pm 0{\cdot}02, \quad \varphi = 59{\cdot}5 \pm 4{\cdot}5°, \quad z = 0{\cdot}140 \pm 0{\cdot}005,$$

oder in kartesischen Koordinaten:

$$x = 0{\cdot}16 \pm 0{\cdot}03, \quad y = 0{\cdot}27 \pm 0{\cdot}03, \quad z = 0{\cdot}140 \pm 0{\cdot}005.$$

[1]) Der nach der Figur scheinbar auch brauchbare Wert $z = 0{\cdot}5 - 0{\cdot}14 = 0{\cdot}36$ kommt nicht in Frage, da $I(z) = I(0{\cdot}5 - z)$ für ungerades l nicht gilt.

5. Beschreibung der Struktur.

BPO_4 und $BAsO_4$ haben die gleiche Kristallstruktur. Sie kristallisieren tetragonal-bisphenoidisch mit innenzentriertem Translationsgitter; die Raumgruppe ist mithin $S_4^2 - I\bar{4}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Phosphor (Arsen) besetzt die 2-zählige, spezielle Punktlage (a) mit der Symmetriebedingung S_4:

$$0\,0\,0 \quad \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}.$$

Bor hat die spezielle Punktlage (c) (Symmetriebedingung ebenfalls S_4) inne:

$$0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4} \quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4}.$$

Die acht Sauerstoffpartikel befinden sich in der allgemeinen Punktlage (g) mit den Koordinaten:

$$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ x+\tfrac{1}{2}\,y+\tfrac{1}{2}\,z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}+\tfrac{1}{2}\,x+\tfrac{1}{2}\,\bar{z}+\tfrac{1}{2};$$
$$\bar{x}+\tfrac{1}{2}\,\bar{y}+\tfrac{1}{2}\,z+\tfrac{1}{2};\ y+\tfrac{1}{2}\,\bar{x}+\tfrac{1}{2}\,\bar{z}+\tfrac{1}{2}.$$

Diese Koordinaten liefern mit den im vorigen Abschnitt (S. 230) als wahrscheinlichste bezeichneten Zahlenwerten die Atomabstände, die in der Nachbarschaftstabelle (Tabelle 6) zusammengestellt sind. Um den Einfluss von Parameteränderungen auf die Abstände überblicken zu können, wurden diese auch noch für die Grenzwerte der Parameterbereiche berechnet (Tabelle 7). Es ergibt sich, dass folgende Aussagen trotz der Unsicherheit in der Parameterbestimmung möglich sind: Die Abstände $B-O$, $P-O$ und $As-O$ folgen der Grösse nach in der gleichen Reihenfolge aufeinander wie die Ionenradien[1]) von B^{+3}, P^{+5} und As^{+5}. Die $O-O$-Abstände in einer B-Umgebung sind kleiner als diejenigen in einer $P(As)$-Umgebung. Die Sauerstofftetraeder um Bor sind stärker deformiert als diejenigen um Phosphor (Arsen).

Tabelle 6. Nachbarschaftstabelle.

Die eingeklammerten Zeichen und Zahlen beziehen sich auf $BAsO_4$.

In BPO_4 ($BAsO_4$) hat ein $P(As)$ in [0 0 0] folgende Nachbarn:

4 $P(As)$	in	[1 0 0]	mit	einem	Abstand	von	4·33 (4·46) Å
8 $P(As)$	„	[$\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}$]	„	„	„	„	4·51 (4·65) Å
2 $P(As)$	„	[0 0 1]	„	„	„	„	6·64 (6·80) Å
4 B	„	[0 $\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}$]	„	„	„	„	2·73 (2·81) Å
8 B	„	[1 $\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}$]	„	„	„	„	5·12 (5·28) Å
4 O	„	[$x\,y\,z$]	„	„	„	„	1·55 (1·66) Å
4 O	„	[$\tfrac{1}{2}-x\ \tfrac{1}{2}-y\ z-\tfrac{1}{2}$]	„	„	„	„	3·09 (3·07) Å

Die $P(As)$-O-Nachbarschaft von B sieht ganz entsprechend aus.

[1]) Vgl. V. M. Goldschmidt, Kristallographie und Stereochemie anorganischer Verbindung. In: K. Freudenberg, Stereochemie, 1932.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

O in $[x\,y\,z]$ hat folgende Nachbarn:

1 $P(As)$	in	$[0\,0\,0]$	mit einem Abstand von 1·55 (1·66) Å
1 $P(As)$	„	$[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$	„ „ „ „ 3·09 (3·07) Å
1 B	„	$[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}]$	„ „ „ „ 1·44 (1·49) Å
1 B	„	$[\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}]$	„ „ „ „ 3·21 (3·26) Å
2 O	„	$[\bar{y}\,x\,\bar{z}]$	„ „ „ „ 2·52 (2·71) Å
2 O	„	$[\bar{y}+\frac{1}{2}\,x+\frac{1}{2}\,\bar{z}+\frac{1}{2}]$	„ „ „ „ 2·32 (2·38) Å
1 O	„	$[\bar{x}\,\bar{y}\,z]$	„ „ „ „ 2·56 (2·73) Å
1 O	„	$[1-x\;1-y\;z]$	„ „ „ „ 2·40 (3·50) Å
2 O	„	$[\frac{1}{2}-x\;\frac{1}{2}-y\;z-\frac{1}{2}]$	„ „ „ „ 3·45 (3·50) Å

Tabelle 7.

Veränderlichkeit der Abstände mit den Parameterwerten.

Die kürzesten Abstände sind

in einer P-Umgebung:

$$P-O:\ a = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$O-O:\ d_1 = 2\sqrt{x^2+y^2}$$

$$d_2 = \sqrt{2\,(x^2+y^2)+4z^2}$$

in einer B-Umgebung:

$$B-O:\ a' = \sqrt{x^2+\left(\frac{a}{2}-y\right)^2+\left(\frac{c}{4}=z\right)^2}$$

$$O-O:\ d_1' = 2\sqrt{\left(\frac{a}{2}-y\right)^2+x^2}$$

$$d_2' = \sqrt{2\left(\frac{a}{2}-y\right)^2+2x^2+\left(\frac{c}{2}-2z\right)^2}$$

Parameter			Abstände (in Å) in einer					
			P-Umgebung			B-Umgebung		
r	φ	z	$a=P-O$	$d_1=O-O$	$d_2=O-O$	$a'=B-O$	$d_1'=O-O$	$d_2'=O-O$
0·270	62°	0·131	1·46	2·33	2·40	1·49	2·53	2·39
0·294			1·55	2·56	2·52	1·44	2·40	2·32
0·318			1·62	2·74	2·61	1·40	2·32	2·28
0·294	60°	0·131	1·55	2·56	2·52	1·47	2·49	2·37
	62°		1·55	2·56	2·52	1·44	2·40	2·32
	64°		1·55	2·56	2·52	1·40	2·32	2·28
0·294	62°	0·127	1·54	2·56	2·48	1·45	2·40	2·34
		0·131	1·55	2·56	2·52	1·44	2·40	2·32
		0·135	1·57	2·56	2·56	1·42	2·40	2·28

Die wahrscheinlichsten Werte von $B-O$, beim BPO_4 $d=1·44$ Å und beim $BAsO_4$ $d=1·49$ Å, sind merklich grösser als die von ZACHARIASEN (loc. cit.) beobachteten (beim Hambergit 1·35 Å und beim

Calciummetaborat 1·36 Å). Dieser Unterschied entspricht jedoch nur der üblichen Radienvergrösserung beim Übergang zu höherer Koordinationszahl[1]). Zieht man als am besten vergleichbaren Fall den Unterschied zwischen den $C-C$-Abständen im Graphit- und im Diamantgitter heran, so muss beim Übergang von Dreier- zu Viererkoordination eine Radienvergrösserung von 8 % erwartet werden; tatsächlich liegt der um diesen Betrag vergrösserte ZACHARIASENsche Wert (1·46 Å) zwischen dem beim BPO_4 und dem beim $BAsO_4$ beobachteten. Bemerkenswert sind schliesslich die kleinen $O-O$-Abstände, die den durch die Molrefraktionen nahegelegten Erwartungen entsprechen.

In der ermittelten Struktur besetzen $P(As)$ einerseits, B andererseits innenzentrierte Translationsgitter, deren Anfangspunkte um $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4})$ gegeneinander verschoben sind, d. h. sie bilden ein schwach deformiertes Zinkblendegitter, wie man bei pseudokubischer Aufstellung mit $a' = a\sqrt{2}$ $(c:a' = 1{\cdot}08)$ unmittelbar erkennt. Der Sauerstoff bildet Tetraeder sowohl um Phosphor (Arsen) als auch um Bor derart, dass jede Sauerstoffpartikel zu je einem mit $P(As)$ zentrierten und einem mit B zentrierten Tetraeder gehört.

Die nähere Beschreibung der Struktur soll nach der topologischen Beschreibungsweise von F. LAVES[2]) erfolgen, die die Strukturen durch Bauverbände kennzeichnet, deren Bauelemente „kürzeste Abstände" haben. Diese Abstände findet man in Tabelle 6, die ausser den Nachbarn mit kürzestem Abstand auch die zweitnächsten enthält, um zu zeigen, dass die Abgrenzung der nächsten Nachbarn nicht willkürlich ist. Jede Phosphor(Arsen)-Partikel hat vier nächste Bor-Nachbarn und umgekehrt; der Zusammenhang ist gitterhaft (Zinkblendegitter). $P(As)$ und B für sich betrachtet, haben je zwölf Nachbarn, deren Abstand jedoch nicht ganz gleich ist, sie bilden nur einen Übergangs-Bauzusammenhang. Das Gleiche gilt vom Sauerstoff, nur ist hier die Koordinationszahl 6. Jedes O hat ferner nur einen $P(As)$- und einen B-Nachbarn, während umgekehrt jedes $P(As)$ und jedes B vier Sauerstoffnachbarn hat. Der Zusammenhang $P-O$, $As-O$ und $B-O$ ist somit inselhaft. Diese Verhältnisse lassen sich nach LAVES (loc. cit.) kurz durch folgenden Bauplan darstellen:

---

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze 6, 1926.

[2]) F. LAVES, Die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen, I. Teil (Z. Krist. 73, 202. 1930).

$$\begin{array}{ccccccccc} 12G^* \leftarrow P & 4 & g & 4 & B \rightarrow 12G^* \\ & 4 & & 4 & \\ & i & & i & \\ & 1 & & 1 & \\ & & O & & \\ & & \downarrow & & \\ & & 6G^* & & \end{array}$$

Nun sind für eine Struktur nicht inselhafte Bauzusammenhänge, sondern gitterhafte bedeutungsvoll, da das Wesentliche eines Kristalles seine dreidimensional-unendliche Ausdehnung ist. Daher wird man $P(As)$ und B als ein Bauelement auffassen, um so einen gitterhaften Bauzusammenhang zu erhalten, der folgendem Bauplan entspricht:

$$\begin{array}{ccccc} (P, B) & 4 & g^* & 2 & O \\ \downarrow & & & & \downarrow \\ 4G & & & & 6G^* \end{array}$$

Hier zeigt sich deutlich die enge Verwandtschaft dieser Struktur mit der des Hoch-Cristobalits, die von Wyckoff[1]) und Barth[2]) untersucht wurde. Beide Strukturvorschläge unterscheiden sich nicht sehr in der räumlichen Anordnung: die Si-Positionen sind (innerhalb der Fehlergrenzen der Barthschen Parameter) die gleichen, ein Diamantgitter. Während dieses aber bei Wyckoff aus einem 8-zähligen Gitterkomplex besteht, setzt es sich nach Barths Verbesserungsvorschlag aus zwei 4-zähligen Komplexen zusammen, so dass es zwei geometrisch unterscheidbare Si-Positionen gibt und man dementsprechend nicht von einem Diamant-, sondern von einem Zinkblendegitter sprechen muss. Das Silicium wird nach beiden Vorschlägen von Sauerstofftetraedern umgeben, die bei Barth stark deformiert sind. Bei ihm zerfallen auch die Sauerstoffpositionen in zwei geometrisch verschiedene Gruppen, so dass der Bauplan folgendes Aussehen hat:

$$\begin{array}{ccccc} (Si_1, Si_2) & 4 & g^* & 2 & (O_1, O_2) \\ \downarrow & & & & \downarrow \\ 4G & & & & 6G^* \end{array}$$

Ein Vergleich mit dem BPO_4-Plan zeigt die grosse Verwandtschaft beider Strukturen, die auch in den Projektionen der Elementarzellen (und zwar der pseudokubischen von BPO_4) auf die Basis (001) zum Ausdruck kommt (Fig. 6 und 7).

[1]) R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. **62**, 189. 1925. [2]) Tom. F. W. Barth, Am. J. Sci. **23**, 350. 1932.

Die Struktur von BPO_4 ist also so aufzufassen, dass die eine Art der *Si*-Positionen des Cristobalits mit *P* und die andere mit *B* besetzt wird, und zwar derart, dass das kleinere Bor in diejenige geht, die schon im Cristobalit eine engere Sauerstoffumgebung hat. Der fünffach positive Phosphor ordnet die ihm nächstbenachbarten Sauerstoffpartikeln fast genau regulär-tetraedrisch an; um das nur dreiwertige Bor ist die Anordnung des Sauerstoffes weniger symmetrisch. Für die Gesamtstruktur verbleibt dann nur noch tetragonal-bisphenoidische Symmetrie.

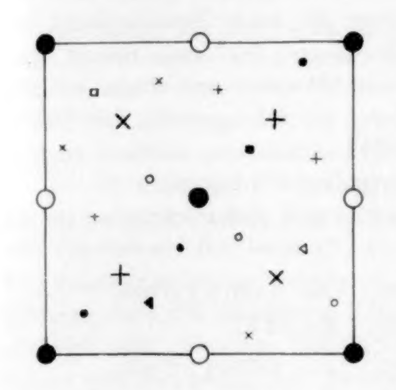


Fig. 6. Projektion der Elementarzelle des Hoch-Cristobalits auf (0 0 1).

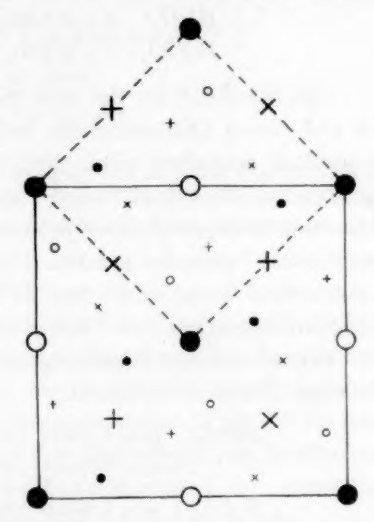


Fig. 7. Projektion der pseudokubischen Elementarzelle von BPO_4 auf (0 0 1) (gestrichelt: tetragonale Zelle).

6. Zusammenfassung.

Die komplexen Säureanhydride BPO_4 und $BAsO_4$ haben die gleiche Struktur, die eindeutig bestimmt werden konnte. Sie kristallisieren tetragonal-bisphenoidisch mit folgenden Gitterkonstanten:

BPO_4: $a = 4{\cdot}332 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 6{\cdot}640 \pm 0{\cdot}008$ Å, $c:a = 1{\cdot}533 \pm 0{\cdot}014$.
$BAsO_4$: $a = 4{\cdot}458 \pm 0{\cdot}006$ Å, $c = 6{\cdot}796 \pm 0{\cdot}008$ Å, $c:a = 1{\cdot}525 \pm 0{\cdot}014$.

Daraus folgt mit der Molekülzahl pro Zelle $Z = 2$ als Dichte für

$$BPO_4: d = 2{\cdot}802. \quad BAsO_4: d = 3{\cdot}660.$$

Die Raumgruppe ist $S_4^2 - I\bar{4}$. Phosphor (Arsen) befindet sich in der parameterlosen Punktlage (*a*), Bor in (*c*); der Sauerstoff besetzt die allgemeine Punktlage (*g*) mit folgenden Parameterwerten:

$$BPO_4\colon\ x = 0{\cdot}138,\quad y = 0{\cdot}260,\quad z = 0{\cdot}131,$$
$$BAsO_4\colon\ x = 0{\cdot}160,\quad y = 0{\cdot}260,\quad z = 0{\cdot}140.$$

Die Struktur ist der des Hoch-Cristobalits verwandt: Wie dort die auf einem Diamantgitter befindlichen *Si*-Atome tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind, sind es hier die nach Zinkblendeart angeordneten Phosphor(Arsen)- und Boratome; und zwar derart, dass jede Sauerstoffpartikel zu je einem mit Phosphor und einem mit Bor zentrierten Tetraeder gehört. Hierdurch ist sichergestellt, dass Bor in Kristallstrukturen nicht nur in Dreierkoordination, sondern auch in Viererkoordination von Sauerstoff umgeben werden kann.

Ferner wurden Brechungsquotienten und Molrefraktionen für die Natrium-*D*-Linie bestimmt:

$$BPO_4\colon\ \omega = 1{\cdot}5947 \pm 0{\cdot}001,\quad \varepsilon = 1{\cdot}6013 \pm 0{\cdot}001,$$
$$\varepsilon - \omega = 0{\cdot}0066 \pm 0{\cdot}002,\quad R = 12{\cdot}87.$$
$$BAsO_4\colon\ \omega = 1{\cdot}6810 \pm 0{\cdot}001,\quad \varepsilon = 1{\cdot}6900 \pm 0{\cdot}001,$$
$$\varepsilon - \omega = 0{\cdot}0090 \pm 0{\cdot}002,\quad R = 15{\cdot}54.$$

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. V. M. Goldschmidt, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank für seine vielen, wertvollen Ratschläge und sein stetiges, förderndes Interesse an dieser Untersuchung auszusprechen.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

7. November 1933.

Die vermeintliche Allotropie des flüssigen Nitrobenzols.

Von

Ernst Cohen und L. C. J. te Boekhorst.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Eingegangen am 20. 11. 33.)

Die Messung der Dichte sowie die der Viscosität von reinstem flüssigem Nitrobenzol liefert keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz einer Allotropie bei dieser Substanz, wie sie nach einer Untersuchung von M. Wolfke und J. Mazur bestehen soll.

Einleitung.

In einer Anzahl Mitteilungen über die Temperaturabhängigkeit gewisser physikalischer Eigenschaften des Nitrobenzols, Äthyläthers und des Schwefelkohlenstoffs, welche sie in einer längeren Abhandlung zusammenfassten, gelangten M. Wolfke und J. Mazur[1]) zu dem Schlusse, dass die genannten Flüssigkeiten den allotropen Stoffen zuzuzählen sind. Gewisse Zweifel an der Zuverlässigkeit der Versuche, welche von den genannten Autoren am Nitrobenzol angestellt waren, veranlassten uns zunächst an diesem Stoffe eine Nachprüfung von einigen der von ihnen mitgeteilten Ergebnissen zu unternehmen.

Während unsere Untersuchung im Gange war und nach Abschluss derselben erschienen von mehreren Seiten[2]) Mitteilungen über den nämlichen Gegenstand, welcher ja für unsere Kenntnisse über den Molekularzustand der Flüssigkeiten von hoher Bedeutung ist. Wir haben unsere Untersuchung dennoch fortgesetzt, weil die von uns

---

[1]) M. Wolfke und J. Mazur, Nature **126**, 649, 684, 993. 1930; **127**, 236, 270, 741, 893, 927. 1931; **128**, 584, 673, 761, 871. 1931. C. R. de la Soc. Pol. de Phys. **5**, 181, 201, 349, 357. 1931. Acta physica polonica **1**, 47, 53, 63, 71. 1932. Zusammenfassung in Z. Physik **74**, 110. 1932. [2]) Massy, Warren und Wolfenden, J. chem. Soc. London **1932**, 91. Newton Friend, Nature **129**, 471. 1932. Piekara, Nature **130**, 93. 1932. Lothar Meyer, Z. Physik **75**, 421. 1932. Thorne und Bayley, Physic. Rev. **41**, 376. 1932. Smits, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 225. 1932. Smits und Gerding, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932. Murakami, Bl. Chem. Soc. Japan **7**, 216. 1932. Braune und Giertz, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 389. 1932. van Itterbeek, Nature **130**, 389. 1932. Wolfke und Ziemecki, Acta physica polonica **1**, 271. 1932. Wellm, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 113. 1932. Trotter, Physic. Rev. **40**, 1052. 1932. Vgl. auch Menzies und Lacoss über die Allotropie des flüssigen Benzols (Pr. Nat. Acad. Washington **18**, 144. 1932). Edm. L. Lind und T. Fraser Young, J. chem. Phys. **1**, 266. 1933.

angestrebte Genauigkeit eine grössere war als die in den bisher veröffentlichten Arbeiten erreichte.

Die von uns studierten Eigenschaften des Nitrobenzols in ihrer Temperaturabhängigkeit waren dessen Dichte und Viscosität. Da WOLFKE und MAZUR auf die Existenz eines Umwandlungspunktes bei + 9·5° C schliessen zu dürfen glaubten, haben wir als Temperaturintervall 1° bis 20° C gewählt.

Erstes Kapitel.

1. Darstellung von reinem Nitrobenzol[1]).

1. Wie schwierig die Reindarstellung dieses Stoffes ist, ergibt sich bereits aus der Tatsache, dass die Angaben über den Schmelzpunkt in der Literatur zwischen 3·6° und 8·80° C schwanken[2]). Es liegt auf der Hand, dass wir uns bei einer Untersuchung wie der vorliegenden nicht zufrieden gaben mit der Darstellung auf nur einem Wege. Wir arbeiteten mit zwei Präparaten: Das erste (*A*) war erhalten aus einem Handelspräparat, welches Wasser und eine geringe Menge Dinitrothiophen enthielt. Nachdem dasselbe viele Male der fraktionierten Kristallisation, sowie einer mehrmals wiederholten fraktionierten Destillation (bei etwa 2 mm Druck) und der scharfen Trocknung über P_2O_5 unterworfen worden war, der nochmals fraktionierte Kristallisation folgte, wobei durch geeignete Wahl der Apparate[3]) dafür gesorgt wurde, dass auch geringe Spuren Wasser nicht aufgenommen werden konnten, erhielten wir schliesslich etwa 0·5 kg eines Präparates, mit dem die später zu beschreibenden Versuche ausgeführt wurden. In demselben liess sich Dinitrothiophen nicht nachweisen[4]).

Die von diesem Präparat erhaltenen Kristallisationsfraktionen wurden in dem weiter unten (Abschn. 11) beschriebenen Gefrierpunktsapparat (Fig. 1) in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Derselbe ergab sich (bei Sättigung mit Wasserstoff) zu 5·76 ± 0·01° C. Wenn im folgenden ein Schmelzpunkt des Nitrobenzols genannt wird, so bezieht derselbe sich stets auf die mit trockenem Wasserstoff gesättigte Substanz. Unser Präparat *A* wurde sorg-

---

[1]) Für Einzelheiten vergleiche die Dissertation von L. C. J. TE BOEKHORST, Utrecht 1933, S. 15ff. [2]) Vgl. die Übersichtstabellen bei L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht 1933, S. 19 und 20, sowie auch S. 44ff. [3]) Vgl. L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht 1933, S. 15ff. [4]) MEYER und STADLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2778. 1884.

fältigst unter den nötigen Kautelen gegen Wasseraufnahme (vgl. Abschnitt 9) in vorher scharf getrocknete Glaskölbchen gegeben. Sodann schmolzen wir dieselben zu und hoben sie im Dunkeln auf. Eine spätere Kontrolle ergab, dass der Schmelzpunkt auch nach 5 Monaten innerhalb 0·01° C unverändert geblieben war.

2. Unser zweites Präparat (*B*) stellten wir her durch Nitrieren (nach MASSON[1])) von thiophenfreiem Benzol (p.A. für Molekulargewichtsbestimmung, Merck), welches wir zuvor der fraktionierten

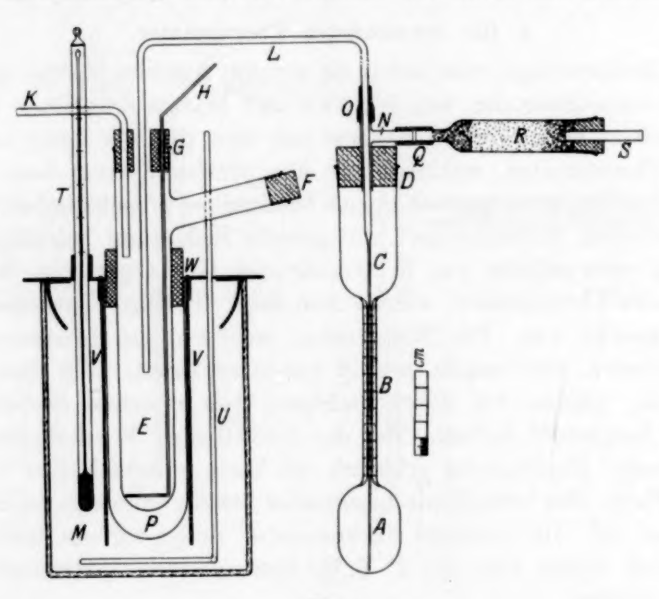


Fig. 1.

Kristallisation unterwarfen. Nachdem das erhaltene Produkt in derselben Art und Weise wie unser Präparat *A* gereinigt war, änderte sich der Schmelzpunkt bei weiteren Kristallisationen nicht mehr. Derselbe ergab sich zu 5·76 ± 0·01° C, war also der nämliche wie der des Präparates *A*. Das Präparat *B* wurde wie *A* aufgehoben und änderte während 8 Monaten seinen Schmelzpunkt nicht. Auch *B* war dinitrothiophenfrei.

3. Indem wir für die kritische Besprechung der Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Nitrobenzols auf die Dissertation von

[1]) MASSON, Nature **128**, 726. 1931.

L. C. J. TE BOEKHORST[1]) hinweisen, sei hier betont, dass der von MASSON[2]) und später von SMITS und GERDING[3]) dafür mitgeteilte Wert (5·84±0·05° C) zu hoch sein dürfte. MASSON fand nämlich für den Schmelzpunkt des reinen Benzols 5·58±0·05° C, welcher Wert etwa 0·1° C höher ist als der von TH. W. RICHARDS, CARVER und SCHUMB[4]) dafür gefundene (5·493±0·007° C), welcher in letzter Zeit von MENZIES und LACOSS[5]) mit ganz besonderer Sorgfalt kontrolliert und richtig befunden wurde.

2. Die verwendeten Thermometer.

4. Merkwürdigerweise teilen die meisten Autoren, welche sich mit einer Nachprüfung der von WOLFKE und MAZUR erhaltenen Ergebnisse befasst haben, nichts näheres mit über die von ihnen verwendeten Thermometer, während der Temperaturmessung beim Feststellen der Temperaturabhängigkeit bestimmter physikalischer Eigenschaften einer Substanz doch die grösste Bedeutung beizulegen ist.

Wir verwendeten ein in Hundertstel Grade geteiltes Normal-BECKMANN-Thermometer, welches von der P. T. R. in Charlottenburg-Berlin geeicht war. Die Temperatur, welche dieses Instrument im schmelzenden Eise angab, wurde genau ermittelt. Wir benutzten dazu Eis, welches wir durch Gefrieren von reinstem destilliertem Wasser hergestellt hatten. Bei der monatlichen Wiederholung der betreffenden Bestimmung erhielten wir stets innerhalb 0·01° C denselben Wert. Das betreffende Instrument bewahrten wir in schmelzendem Eise auf. Die weiteren Thermometer, deren wir uns bedienten, waren mit einem von der P. T. R. kontrollierten Instrument verglichen worden.

Zweites Kapitel.

Die Dichtebestimmungen.

A. Die Apparate.

5. Wir verwendeten zwei Dilatometer in der von ANDREAE[6]) beschriebenen Form, die wir für unsere Zwecke etwas abänderten. Dieser Apparat bietet dem SPRENGEL-OSTWALD-EYKMANschen Pyknometer gegenüber den Vorteil, dass man mit derselben Füllung eine

[1]) L. C. J. TE BOEKHORST, Utrecht 1933, S. 20ff. [2]) MASSON, Nature 128, 726. 1931. [3]) SMITS und GERDING, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932. [4]) TH. W. RICHARDS, CARVER und SCHUMB, J. Am. chem. Soc. **41**, 2019. 1919. [5]) MENZIES und LACOSS, J. physical Chem. **36**, 1967. 1932. [6]) ANDREAE, Z. physikal. Ch. **82**, 109. 1913.

grössere Anzahl Messungen bei verschiedenen Temperaturen auszuführen imstande ist, auch bei solchen unterhalb derjenigen der Umgebung. Es ist der Durchmesser der Kapillare (Fig. 2) derart zu wählen, dass das Füllen schnell stattfinden kann, die Genauigkeit der Messungen indes eine genügend grosse bleibt. Das Volumen der Kugeln unserer Dilatometer betrug etwa 35 cm³, der innere Diameter der Kapillaren 2 mm, deren Länge 10 cm. Auf diese Kapillaren war eine Millimeterteilung geätzt, so dass es möglich war $^1/_{10}$ mm zu

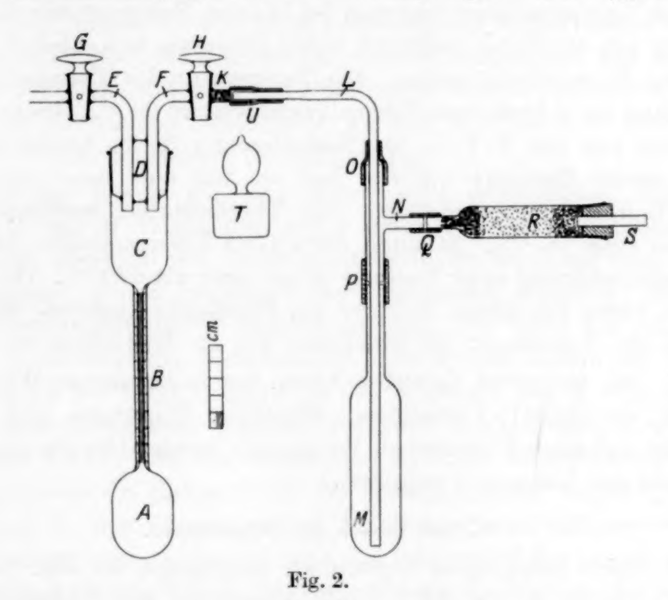


Fig. 2.

schätzen. Unter diesen Verhältnissen entspricht einem Ablesefehler von 0·1 mm eine Differenz in der Dichte (des Nitrobenzols) von einer Einheit in der fünften Dezimale. Setzt man mit TYRER[1]) den Ausdehnungskoeffizienten des Nitrobenzols auf 0·00067 cm³/Grad, so ergibt sich für die Steigung der Flüssigkeit in der Kapillare pro Grad Temperaturerhöhung etwa 7·5 mm, so dass man, da die Kapillare 10 cm lang ist, die Messungen mit derselben Füllung über ein Intervall von 10° C auszuführen imstande ist.

6. Die Dilatometer waren während der Messungen mittels eines sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsels *T* (Fig. 2) verschlossen, während

---

[1]) TYRER, J. chem. Soc. London **105**, 2534. 1914.

beim Füllen ein mit zwei Glashähnen versehener Stopfen *D* zur Verwendung kam. Die Messungen der Dichte führten wir aus in einem mittels einer wollenen Decke isolierten Wasserthermostaten von etwa 30 Liter Inhalt. Bei 20° C hielten wir die Temperatur konstant durch Verwendung eines Wi. Ostwaldschen Regulators (Inhalt etwa 300 cm³), welcher mit Tetrachloräthan gefüllt war. Bei den Messungen zwischen 20° und 14° C führten wir durch eine Kupferrohrspirale, welche sich neben einem Rührer in dem Thermostaten befand, Leitungswasser, während bei tieferen Temperaturen die Regulierung mit der Hand stattfand, wobei Eiswasser bzw. kleinere Stücke Eis zur Verwendung kamen. Die Temperatur des Thermostaten ermittelten wir mittels eines Normalthermometers (in $^1/_{10}$ Grade geteilt), welchen von der P. T. R. in Charlottenburg-Berlin kontrolliert war und dessen Eispunkt wir von Zeit zu Zeit aufs neue ermittelten. Die Temperaturschwankungen des Thermostaten bestimmten wir mittels eines in $^1/_{100}$° geteilten Beckmann-Thermometers. Dieselben betrugen während einer Messung selten mehr als 0·01° C. Die Dilatometer waren von einem Zylinder aus Metallgaze umgeben; hierdurch wurde ein Anschlagen der Stückchen Eis an die Gefässe vermieden.

7. Die benutzten Gewichte haben wir in bekannter Weise nach Th. W. Richards[1]) kontrolliert. Sämtliche Wägungen (auf 0·1 mg) wurden auf einer Bungeschen Waage mit Spiegelablesung ausgeführt und auf das Vakuum[2]) reduziert.

B. Das Eichen der Dilatometer.

8. Beide Dilatometer eichten wir sorgfältigst bei acht Temperaturen zwischen 0° und 20° C durch Auswägung mit luftfreiem destilliertem Wasser; bei jeder Temperatur ermittelten wir den Inhalt bei drei Einstellungen auf der Kapillare. Durch Anwendung eines speziellen Verfahrens[3]) war es möglich, bei jeder beliebigen Temperatur in dem genannten Intervall und jeder beliebigen Einstellung der Flüssigkeit in der Kapillare das zugehörige Volumen der Dilatometer bei der betreffenden Temperatur zu ermitteln. Für die Genauigkeit der Messungen spricht die vorzügliche Übereinstimmung zwischen den Zahlenwerten der Dichte des Nitrobenzols, welche bei Verwendung der beiden Dilatometer erhalten wurden (vgl. Tabelle 2).

---

[1]) Th. W. Richards, Z. physikal. Ch. **33**, 605. 1900. [2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen **1**, 49. 1923; 5. Aufl., Tabelle 14. [3]) Vgl. L. C. J. te Boekhorst, Diss., Utrecht 1933, S. 25ff.

C. Das Versuchsverfahren.

9. Das Füllen der Apparate, welches grosse Sorgfalt erfordert, gestaltete sich folgenderweise: Nach gründlicher Reinigung mit alkoholischer Lauge, konzentrierter reiner Salpetersäure und destilliertem Wasser, trockneten wir die Dilatometer durch Ausspülen mit Alkohol und reinstem Äther. Man schliesst den Apparat (Fig. 2) mittels des Glasstöpsels D. Den Hahn H verbindet man mit einem P_2O_5-enthaltenden Trockenrohr, den Hahn G mit einer leeren Gaswaschflasche, einer solchen, welche konzentrierte Schwefelsäure enthält und schliesslich mit einer Hochvakuumpumpe. Durch Auspumpen und wieder Zulassen der Luft füllt man das Dilatometer mit trockener Luft und wiederholt dies bis das Dilatometer, welches stets mit dem Stöpsel T gewogen wurde, konstantes Gewicht zeigt.

Nunmehr wurde die, das Nitrobenzol enthaltende, Vorratsflasche M mit H verbunden, wobei dafür gesorgt wurde, dass die Flüssigkeit nirgends mit Gummiverbindungen in Berührung kam. Man schliesst H und evakuiert das Dilatometer durch G. Sodann wird G verschlossen und H langsam geöffnet. Die durch das mit P_2O_5 gefüllte Trockensystem R eintretende Luft drückt sodann das Nitrobenzol durch das Rohr L und F in den Apparat. Bei K befand sich ein Baumwollenbausch, welcher eventuell vorhandene Stäubchen zurückhält. Hatte sich das Instrument mit dem Nitrobenzol gefüllt, so schlossen wir die Hähne G und H. Sodann stellten wir das gefüllte Instrument in den Thermostaten. Ist Temperaturgleichgewicht annähernd eingetreten, so wischt man die Innenwand des oberen Teiles (C) so schnell als möglich sorgfältigst mit einem Tuch ab, bringt mittels einer Kapillare die Flüssigkeit ungefähr auf die gewünschte Höhe und schliesst das Dilatometer mittels des Stöpsels T.

Ändert sich der Stand des Meniscus in der Kapillare (bei konstanter Temperatur) während 15 Minuten nicht, so notiert man diesen Stand und bringt das Dilatometer nach sorgfältigem Abtrocknen und, nachdem es die Temperatur des Zimmers angenommen hat, in das Gehäuse der Waage. Hier liess sich auch nach 2 Stunden eine Gewichtsänderung nicht nachweisen.

10. Nunmehr erniedrigten wir die Temperatur des Thermostaten um einen Grad und bestimmten wiederum den Stand des Meniscus, nachdem das Dilatometer während genügend langer Zeit in dem Thermostaten verblieben war. In dieser Weise fortfahrend, liess sich

die Dichte des Nitrobenzols mit derselben Füllung in einem Intervall von etwa 10° C ermitteln.

Wir fingen stets an mit Messungen unterhalb 10° C, weil es dann nur nötig war jedesmal ein wenig Flüssigkeit mittels einer Kapillare zu entfernen, um von 10° bis 20° C messen zu können. Die Gewichte des Nitrobenzols wurden stets auf das Vakuum reduziert.

11. Nachdem die Dichtebestimmungen zwischen 0° und 20° C beendet waren, pressten wir die Flüssigkeit aus dem Dilatometer in einen BECKMANNschen Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung, wobei die in Fig. 1 abgebildete Vorrichtung zur Verwendung kam. Den Glasstöpsel des Dilatometers ersetzten wir durch einen Kork D, in welchem sich ein Glasrohr LC befand, dessen Ende C bis in die Kugel A des Dilatometers ragte. Durch dieses Rohr pressten wir die Flüssigkeit in das Schmelzrohr E, mittels Luft, welche das mit P_2O_5 gefüllte Trockenrohr R durchströmte. Das Rohr E trockneten wir zuvor mit Alkohol und Äther und (nachdem der seitliche Ansatz mittels eines Korkes verschlossen war) erhitzten es in der Flamme eines Bunsenbrenners zur Entfernung der letzten Spuren Wasser. Beim Abkühlen dieses Rohres leiteten wir scharf getrockneten Wasserstoff in dasselbe. War das Nitrobenzol in E übergeführt, so leiteten wir während der Bestimmung des Gefrierpunktes gleichfalls scharf getrockneten Wasserstoff auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Sobald das Nitrobenzol in E genügend abgekühlt war, ersetzten wir das heberförmige Rohr LC durch das Normal-BECKMANN-Thermometer und ermittelten den Schmelzpunkt der Flüssigkeit in einer Wasserstoffatmosphäre. Nach jeder definitiven Reihe von Messungen wiederholten wir diese Kontrolle des Schmelzpunktes. Dieser ergab sich stets zu 5·76 ± 0·01° C (Sättigung mit Wasserstoff).

D. Die definitiven Dichtebestimmungen.

a) Reines Nitrobenzol.

12. Unsere Tabelle 1 enthält die in der beschriebenen Art und Weise ermittelten Dichten (bzw. das spezifische Volumen) des reinen Nitrobenzols. Die Werte $D_{4°}^{t°}$ sind die Mittelwerte der an unseren Präparaten A und B mittels der Dilatometer 1 und 2 gefundenen Dichten bei den in Kolumne 1 aufgeführten Temperaturen. So sind z. B. die Werte $D_{4°}^{9·93°}$ bzw. $D_{4°}^{14·44°}$ entstanden aus den in Tabelle 2 verzeichneten Einzelbestimmungen.

Bei den Messungen unterhalb 5·7° C befand sich das Nitrobenzol im unterkühlten Zustande. Die Flüssigkeit blieb auch unter diesen Verhältnissen stets völlig klar.

Tabelle 1. **Dichte und spezifisches Volumen des reinen Nitrobenzols zwischen 1° und 20° C.**

Temp. in °C	Dichte $D^{t^\circ}_{4^\circ}$ gef.	Spez. Vol. $V_{gef.}$	Spez. Vol. $V_{ber.}$	$(V_{gef.} - V_{ber.}) \cdot 10^5$
1·36	1·22175	0·81850	0·81850	± 0
2·35	1·22076	0·81916	0·81916	± 0
2·95	1·22017	0·81956	0·81955	+ 1
3·54	1·21959	0·81995	0·81995	± 0
3·94	1·21919	0·82022	0·82021	+ 1
4·44	1·21869	0·82055	0·82055	± 0
4·75	1·21840	0·82075	0·82076	− 1
4·95	1·21819	0·82089	0·82089	± 0
5·45	1·21769	0·82123	0·82122	+ 1
5·95	1·21721	0·82155	0·82156	− 1
6·43	1·21672	0·82188	0·82188	± 0
6·94	1·21623	0·82221	0·82222	− 1
7·44	1·21571	0·82256	0·82256	± 0
7·94	1·21522	0·82290	0·82289	+ 1
8·44	1·21472	0·82323	0·82323	± 0
8·93	1·21427	0·82354	0·82356	− 2
9·43	1·21375	0·82389	0·82389	± 0
9·93	1·21327	0·82422	0·82423	− 1
10·43	1·21278	0·82455	0·82456	− 1
10·92	1·21228	0·82489	0·82489	± 0
11·43	1·21178	0·82523	0·82524	− 1
12·44	1·21079	0·82591	0·82592	− 1
13·44	1·20978	0·82660	0·82660	± 0
14·44	1·20879	0·82727	0·82727	± 0
15·45	1·20781	0·82794	0·82796	− 2
16·35	1·20690	0·82857	0·82857	± 0
16·45	1·20681	0·82863	0·82864	− 1
17·45	1·20582	0·82931	0·82931	± 0
19·96	1·20336	0·83101	0·83102	− 1

Tabelle 2.

Temp. in °C	$D^{t^\circ}_{4^\circ}$ mit Dilatometer 1		$D^{t^\circ}_{4^\circ}$ mit Dilatometer 2		Mittel
	Präparat A	Präparat B	Präparat A	Präparat B	
9·93	1·21325	1·21326	1·21331	1·21327	1·21327
14·44	1·20875	1·20878	1·20881	1·20881	1·20879

13. Aus diesen Werten berechneten wir mittels der Methode der kleinsten Quadrate folgende Interpolationsgleichung:

$$v_t = 0{\cdot}81759 + 0{\cdot}0_3 6634\, t + 0{\cdot}0_6 48\, t^2, \qquad (1)$$

in welcher v_t das spezifische Volumen des reinen Nitrobenzols bei t° und t die Temperatur in Celsiusgraden darstellt.

Dass diese Gleichung die Beobachtungen tatsächlich vorzüglich beschreibt, ergibt sich aus der Kolumne 5 der Tabelle 1, welche die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten spezifischen Voluminis enthält. Ein Knick in der Temperaturkurve der spezifischen Volumina (bzw. der Dichten), wie derselbe von WOLFKE und MAZUR[1]) gefunden wurde, liegt also nicht vor.

b) Wasserhaltiges Nitrobenzol.

14. Da der Schmelzpunkt unseres reinen Nitrobenzols (5·76° C) bedeutend höher war als der des von WOLFKE und MAZUR[2]) verwendeten (5·5° C), setzten wir, in der Voraussetzung, dass letzteres durch eine geringe Menge Wasser verunreinigt war, unserem Präparat soviel Wasser zu (etwa 0·05 Gewichtsproz.), bis der Schmelzpunkt auf 5·58° C (gemessen in feuchter Luft) gesunken war. Die Dichtebestimmungen wurden nunmehr in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, und zwar bei 16 Temperaturen zwischen 4° und 17° C. Nach Beendigung einer Messungsreihe ermittelten wir den Schmelzpunkt aufs neue: derselbe war auf 5·51° C heruntergegangen (gemessen in feuchter Luft). Auch dieses Präparat blieb im Dilatometer beim Abkühlen unterhalb des Schmelzpunktes völlig flüssig.

Das so gefundene spezifische Volumen lässt sich mittels der Gleichung

$$v_t = 0{\cdot}81778 + 0{\cdot}0_3 6634\, t + 0{\cdot}0_6 48\, t^2 \qquad (2)$$

vorzüglich darstellen[3]). Die von dieser Gleichung beschriebene Kurve ist der durch Gleichung (1) dargestellten parallel, mit anderen Worten, auch hier liegt ein Knick in der Temperatur-Dichtekurve nicht vor. Damit wird der von SMITS und GERDING[4]) gegebenen Erklärung für die von WOLFKE und MAZUR am Nitrobenzol beschriebene Erscheinung der Boden entzogen. Dies entspricht dem bereits von BRAUNE und GIERTZ[5]) Mitgeteilten.

c) Übt Tageslicht Einfluss auf die Dichte des reinen Nitrobenzols?

15. Zwecks Beantwortung dieser Frage teilten wir eine grössere Menge unseres reinen Präparates (Smp. 5·76 ± 0·01° C in Wasserstoff),

---

[1]) WOLFKE und MAZUR, Z. Physik **74**, 110. 1932. [2]) WOLFKE und MAZUR, Nature **127**, 893. 1931. [3]) Vgl. die einzelnen Zahlenwerte bei L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht 1933, Tabelle 7, S. 36. [4]) SMITS und GERDING, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932. [5]) BRAUNE und GIERTZ, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 389. 1932.

welche seit der Darstellung im Dunkeln aufgehoben war (vgl. Abschn. 1), in zwei Teile. Der eine verblieb in einem zugeschmolzenen Glaskölbchen im Dunkeln, während der andere, in einem ebenfalls zugeschmolzenen Kölbchen (aus demselben Glase gefertigt), während 2 Monaten (April — Juni 1932) dem Tageslicht (an einem Fenster) ausgesetzt wurde. Nach Verlauf dieser Zeit war der Schmelzpunkt völlig unverändert geblieben. Die Farbe des belichteten Präparates war nunmehr stärker gelb als die des im Dunkeln aufgehobenen. Es folgte dann die Bestimmung der Dichten des belichteten Nitrobenzols bei 16 Temperaturen zwischen 4° und 20° C im Dilatometer. Es ergab sich, dass das spezifische Volumen sich noch immer mittels Gleichung (1) darstellen liess[1]), obwohl bei allen Temperaturen eine Abnahme in der fünften Dezimale (1 bis 6 Einheiten) deutlich zutage trat, was einer Zunahme der Dichte entspricht. Obwohl es sich hier um äusserst geringe Änderungen der Dichten handelt, glauben wir dennoch schliessen zu dürfen, dass das belichtete Präparat c. p. eine etwas grössere Dichte aufweist, als das im Dunkeln aufgehobene.

Drittes Kapitel.

Die Untersuchungen von Wolfke und Mazur.

16. Während wir der Raumersparnis halber für die von anderen Autoren zur Nachprüfung der von Wolfke und Mazur ausgeführten Messungen auf die Arbeit von te Boekhorst[2]) hinweisen, besprechen wir hier nur die von Wolfke und Mazur erhaltenen Resultate. In erster Linie sei darauf hingewiesen, dass diese Autoren als Schmelzpunkt des von ihnen untersuchten Materials in ihren verschiedenen Abhandlungen sehr weit auseinanderliegende Werte aufführen. In ihrer ausführlichen Mitteilung[3]) geben sie einen bestimmten Schmelzpunkt nicht an; sie teilen nur mit, dass derselbe zwischen 5·50° und 6·01° C lag. In einer vorläufigen Mitteilung[4]) wird als Schmelzpunkt 5·5° C angegeben, wobei sie betonen, dass ihr Präparat bei 5·7° C flüssig war. In einer dritten Publikation teilt Mazur[5]) mit, dass der Schmelzpunkt bei 5·5° C lag und das Präparat bei 5·6° C flüssig war. Aus einer späteren Abhandlung von Wolfke und Ziemecki[6]) erhält

[1]) Vgl. die einzelnen Zahlenwerte bei L. C. J. te Boekhorst, Diss., Utrecht 1933, Tabelle 8, S. 37. [2]) L. C. J. te Boekhorst, Diss., Utrecht 1933, S. 44ff. [3]) Z. Physik **74**, 110. 1932; speziell S. 119. [4]) Nature **127**, 893. 1931. [5]) Mazur, Acta physica polonica **1**, 53. 1932. [6]) Wolfke und Ziemecki, Acta physica polonica **1**, 271. 1932.

man den Eindruck, dass die Substanz bereits bei 5·8° C erstarrte. Dass der Brechungsindex ihres Materials während der Messungen gleich dem blieb, welcher sich in den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen findet, beweist selbstverständlich keineswegs, dass die von ihnen verwendete Substanz rein war.

17. Wie bedeutend die von WOLFKE und MAZUR bestimmten Dichten von denen eines reinen Materials abweichen, ergibt sich aus Tabelle 3, in welcher die nach Gleichung (1) berechneten Dichten des reinen Nitrobenzols bei den von WOLFKE und MAZUR angegebenen Temperaturen zusammengestellt sind (Kolumne 3).

Tabelle 3.

Dichte des Nitrobenzols bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in °C	$D_{4°}^{t°}$ nach WOLFKE und MAZUR	$D_{4°}^{t°}$ nach COHEN u. TE BOEKHORST
6·43	1·2413	1·21672
7·16	1·2351	1·21600
8·54	1·2246	1·21463
9·02	1·2205	1·21416
9·40	1·2173	1·21378
9·60	1·2145	1·21358
10·76	1·2130	1·21244
15·72	1·2075	1·20753
19·65	1·2033	1·20364

Die Tabelle zeigt, dass bei den beiden höchsten Temperaturen die Abweichungen nicht sehr gross sind; bei tieferer Temperatur steigt die Differenz, so dass unterhalb 9° C bereits Abweichungen in der zweiten Dezimale auftreten.

18. In ihrer ausführlichen Mitteilung[1]) betonen die Autoren, dass „zwischen 9·40° und 10·76° C die Punkte der Temperatur-Dichtekurve unregelmässig liegen". Zieht man dieselben mit in Betracht, so müsste man auf eine sprungweise Änderung der Dichte bei etwa 10° C schliessen. Das würde dann auf eine Umwandlung in der Flüssigkeit hindeuten, während der von WOLFKE und MAZUR angegebene Knick (wie bereits von SMITS und GERDING[2]) betont wurde) sich gar nicht durch das Eintreten einer allotropen Umwandlung erklären lässt.

[1]) Z. Physik **74**, 110. 1932; speziell S. 120. [2]) SMITS und GERDING, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 231. 1932.

Viertes Kapitel.

Die Viscosität des Nitrobenzols.

Einleitung.

19. Wie bereits in der Einleitung betont wurde, haben wir auch die Viscosität des Nitrobenzols in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar in dem Intervall 3° bis 20° C in den Kreis unserer Studien gezogen. Hierbei ist zu bemerken, dass, während unsere Untersuchung im Gange war, seitens anderer Forscher Arbeiten[1]) über diese Eigenschaft veröffentlicht wurden, zwecks näherer Kontrolle der Existenz der allotropen Umwandlung im flüssigen Nitrobenzol, welche WOLFKE und MAZUR gefunden zu haben glaubten.

A. Das Versuchsverfahren.

20. Wir bedienten uns der Präzisionsmethode zur Viscositätsmessung mittels eines Viscosimeters, welche seinerzeit von ERNST COHEN und BRUINS[2]) ausführlich beschrieben wurde. Eine spezielle Untersuchung (nach GRÜNEISEN[3])) ergab, dass die Abweichungen, welche unser Instrument von dem POISEUILLEschen Gesetze aufwies, weit innerhalb 0·1 % lagen. Das in Fig. 3 abgebildete Viscosimeter war aus Glas gefertigt. Die Strömungszeit der untersuchten Flüssigkeiten lag zwischen 310 und 720 Sekunden. Es wurde dafür gesorgt, dass die Kapillare sich allmählich erweiterte. Der Merkstrich war auf die Erweiterung des Rohres geätzt. Bringt man denselben auf die Kapillare, so hält es schwer, den Zeitpunkt zu beobachten, an welchem die Flüssigkeit den Strich passiert. Die Länge der Kapillare betrug 15·5 cm, der Radius der grossen „Kugel", horizontal gemessen, 4 cm, vertikal gemessen 3 cm. Die vertikal gemessene Distanz zwischen den Mittelpunkten

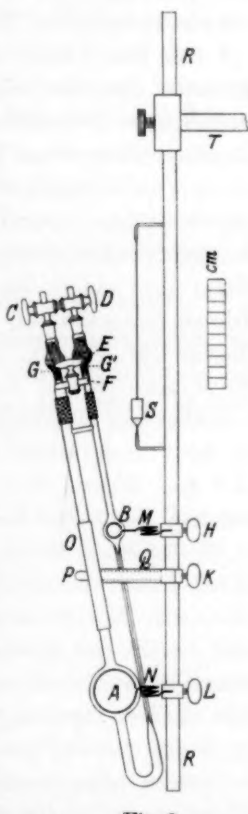


Fig. 3.

[1]) Vgl. Fussnote 2 auf S. 241.

[2]) ERNST COHEN und BRUINS, Z. physikal. Ch. 103, 404. 1923; speziell S. 432ff.

[3]) GRÜNEISEN, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 4, 151. 1905.

beider „Kugeln“ betrug 14 cm, das Volumen der kleinen „Kugel“ etwa 1·8 cm³. Der Durchmesser der Kapillare ergab sich beim Ausmessen mittels Quecksilbers in zwei unabhängigen Versuchen zu 0·0413 bzw. 0·0414 cm. Während der Messungen am Nitrobenzol setzten wir auf das Instrument einen Trockenapparat (P_2O_5). Das Stativ, mit welchem es in den Thermostaten (vgl. Abschn. 6) getaucht wurde, ist bereits früher beschrieben[1]). Die Temperaturschwankungen des Thermostaten lagen innerhalb 0·01° C.

21. Das Füllen des Viscosimeters mit Nitrobenzol, welches mit grösster Sorgfalt auszuführen ist, gestaltete sich, unter Ausschluss von Spuren Wasserdampf, folgenderweise: Über das untere Ende des Ausflussrohres einer scharf getrockneten Pipette, deren oberes Rohr einen Trockenapparat (P_2O_5) trug, zogen wir eine Tüte aus gehärtetem Filtrierpapier. Diese wurde an ihrem Platz gehalten mittels eines kurzen Stückes Gummischlauches, welches das Ausflussrohr (Glas an Glas) mit einem längeren, scharf getrockneten Glasrohr verband. Dieses tauchten wir in die das Nitrobenzol enthaltende Vorratsflasche (*M*, Fig. 2). Diesem Glasrohr setzten wir an seinem unteren Ende eine zweite Tüte aus gehärtetem Filtrierpapier auf, welche mittels eines Kupferdrahtes befestigt war. Das lange Glasrohr tauchte in die Vorratsflasche durch ein *T*-Rohr, in der in Fig. 2 dargestellten Art und Weise. Durch Einpressen trockener Luft durch das Seitenstück *N* des *T*-Rohres drückt man das Nitrobenzol nunmehr staubfrei in die Pipette. Sodann setzt man diese auf das Viscosimeter und drückt deren Inhalt mittels (durch P_2O_5) getrockneter Luft in den Apparat. Nunmehr bringt man den Trockenapparat *E* (Fig. 3) an seinen Platz und taucht das Viscosimeter in den Thermostaten. Nach 20 Minuten konnten die Messungen ihren Anfang nehmen. Kontrollbestimmungen mit Wasser ergaben, dass die Ausflusszeiten nicht durch die enge Bohrung des Hahnes *F* des Trockenapparates beeinflusst wurden.

Nach jeder Messungsreihe ermittelten wir den Schmelzpunkt des Nitrobenzols der betreffenden Füllung aufs Neue. Derselbe ergab sich stets zu 5·76° C ± 0·01 (in einer Wasserstoffatmosphäre).

B. Die Korrektionen.

22. Beachtet man diese nicht, so können die Viscositätsmessungen mit grossen Fehlern behaftet sein. Merkwürdigerweise haben dennoch

---

[1]) Ernst Cohen und H. R. Bruins, Z. physikal. Ch. **103**, 404. 1923; speziell § 51. H. G. de Jong, Diss., Utrecht 1921.

fast alle Autoren, welche sich mit derartigen Messungen am Nitrobenzol befasst haben, die nötigen Korrektionen ausser acht gelassen, obwohl GRÜNEISEN bereits 1905 deren Bedeutung hervorgehoben hatte.

Indem wir, was die Einzelheiten betrifft, auf die oben genannte Abhandlung von ERNST COHEN und H. R. BRUINS[1]) verweisen, sei hier betont, dass es sich in unserem Falle als notwendig ergab, drei Korrektionen anzubringen. Die erste (δ_1) bezieht sich auf den Einfluss der Kapillarkräfte, welche im Viscosimeter wirksam sind, die zweite (δ_2) auf das Volumen der Flüssigkeit, mit welcher das Instrument gefüllt ist. Beide beeinflussen die Ausflusszeit und zwar so, dass δ_1 von derselben in Abzug zu bringen, δ_2 derselben zuzuzählen ist. Der Maximalwert von δ_1 betrug etwa 1·7 %, derjenige von δ_2 höchstens 0·1 % der direkt gemessenen Ausflusszeit.

Als dritte Korrektion war zu beachten, dass die Dichten der untersuchten Flüssigkeiten in Luft in Rechnung zu ziehen sind.

C. Die Berechnung der absoluten Viscosität des Nitrobenzols.

23. Falls man die oben erörterten Korrektionen heranzieht, ist es nunmehr zulässig, die relativen Viscositäten des Nitrobenzols bei verschiedenen Temperaturen in bezug aufeinander unter Heranziehung der Formel

$$\frac{\eta_\theta}{\eta_{20}} = \frac{s_\theta t_\theta}{s_{20} t_{20}}$$

zu ermitteln. Hierin ist η_θ die Viscosität des Nitrobenzols bei der Temperatur θ, bezogen auf diejenige derselben Flüssigkeit bei 20° C (unserer Standardtemperatur); s_θ bzw. t_θ stellen die Dichte der Flüssigkeit in der Luft bzw. die korrigierte Ausflusszeit bei θ° C dar. Die Grössen s_{20} und t_{20} sind die entsprechenden Grössen bei 20° C. Ermittelt man nun gleichfalls bei 20° C die innere Reibung des Nitrobenzols in bezug auf Wasser von derselben Temperatur, so lässt sich durch Substitution der absoluten Viscosität des Wassers bei 20° C auch für das Nitrobenzol die absolute Viscosität bei allen untersuchten Temperaturen feststellen. Als Beispiel berechnen wir hier die absolute Viscosität des Nitrobenzols bei 3·94° C. Die beobachtete Ausflusszeit bei 3·94° C war 708·4 sec. Bei dieser Temperatur fanden wir für δ_1 −6·0 sec, für δ_2 den Wert +1·0 sec, so dass die korrigierte Ausflusszeit bei 3·94° C wird 703·4 sec. Die Dichte des Nitrobenzols in der Luft ist 1·21792.

[1]) ERNST COHEN und H. R. BRUINS, Z. physikal. Ch. **103**, 404. 1923; speziell § 42ff. Siehe auch L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht 1933, S. 57ff.

Für 20·00° C fanden wir die Ausflusszeit des Nitrobenzols 514·5 sec, $\delta_1 = -4·2$ sec; $\delta_2 = \pm 0$ sec. Die korrigierte Ausflusszeit ist dann 510·3 sec. Die Dichte in Luft bei 20·00° C beträgt 1·20212.

Das Verhältnis zwischen den Viscositäten des Nitrobenzols bei 3·94° und 20·00° C ist also:

$$\frac{703·4 \cdot 1·21792}{510·3 \cdot 1·20212} = 1·3965.$$

Die unkorrigierte Ausflusszeit des Wassers bei 20·00° C fanden wir gleich 309·6 sec. Die Korrektion $\delta_1 = -5·2$; $\delta_2 = \pm 0$ sec. Somit beträgt die korrigierte Ausflusszeit des Wassers bei 20·00° C 304·4 sec. Die Dichte in Luft ist bei dieser Temperatur 0·99703. Setzen wir mit Hosking[1]) die absolute Viscosität des Wassers bei 20·00° C gleich 0·01006, so finden wir für die absolute Viscosität des Nitrobenzols bei 20·00° C:

$$[\eta]_{20·00°} = \frac{510·3 \cdot 1·20212}{304·4 \cdot 0·99703} \cdot 0·01006 = 0·02033.$$

Bei 3·94° C beträgt dann die absolute Viscosität des Nitrobenzols:

$$[\eta]_{3·94°} = 1·3965 \cdot 0·02033 = 0·02839$$

und dessen Fluidität:

$$\varphi_{3·94°} = \frac{1}{[\eta]_{3·94°}} = 35·22.$$

D. Die definitiven Messungen.

1. Reines Nitrobenzol.

24. Von Präparat *A* (Abschn. 1) ermittelten wir an drei verschiedenen Füllungen des Viscosimeters die Viscosität bei Temperaturen zwischen 3° und 20° C, von Präparat *B* (Abschn. 2) mit einer einzigen Füllung. Da die Ausflusszeiten in allen Fällen bei beiden Präparaten Abweichungen unter sich aufwiesen, welche innerhalb der Versuchsfehler lagen, wurde das Mittel sämtlicher Ausflusszeiten bei gegebener Temperatur für diese Temperatur angenommen (Kolumne 2 in Tabelle 4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In der siebenten Kolumne findet man η, bezogen auf die Viscosität des Nitrobenzols bei 20·00° C als Einheit. Die in Kolumne 10 mitgeteilten Werte der Fluidität wurden berechnet mittels der Gleichung[2])

$$\varphi_\theta = 31·98^9 + 0·80348\,\theta + 0·002742\,\theta^2,$$

welche nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden wurde. Dass die von uns ermittelten Fluiditäten sich bei den so berechneten

[1]) Hosking, Phil. Mag. (6) **18**, 260. 1909. [2]) Die Zahl 9 in der Konstante hat nur Bedeutung als Abrundungsziffer bei der Berechnung von φ_θ.

Tabelle 4. **Viscosität und Fluidität des reinen Nitrobenzols bei verschiedenen Temperaturen.**

Temp. in °C	t unkorr.	ϑ_1	ϑ_2	t korr.	Dichte in der Luft	η ($\eta_{20}=1$)	$[\eta]$ gef.	φ gef.	φ ber.	φ gef.—ber.
2·95	724·8	— 6·0	+ 1·0	719·8	1·21890	1·4299	0·02908	34·39	34·38	+ 0·01
3·94	708·6	— 6·0	+ 1·0	703·6	1·21792	1·3967	0·02841	35·20	35·20	± 0
4·94	693·1	— 5·9	+ 0·9	688·1	1·21693	1·3648	0·02776	36·03	36·03	± 0
5·94	678·2	— 5·7	+ 0·8	673·3	1·21596	1·3344	0·02714	36·85	36·86	— 0·01
6·93	663·9	— 5·6	+ 0·8	659·1	1·21498	1·3052	0·02655	37·67	37·69	— 0·02
7·93	649·4	— 5·4	+ 0·7	644·7	1·21398	1·2756	0·02594	38·54	38·53	+ 0·01
8·92	636·3	— 5·3	+ 0·6	631·6	1·21303	1·2487	0·02540	39·38	39·37	+ 0·01
9·42	630·1	— 5·3	+ 0·6	625·4	1·21250	1·2359	0·02514	39·79	39·80	— 0·01
9·92	622·8	— 5·2	+ 0·5	618·1	1·21203	1·2209	0·02484	40·26	40·23	+ 0·03
10·92	610·9	— 5·1	+ 0·5	606·3	1·21104	1·1967	0·02434	41·09	41·09	± 0
11·93	598·7	— 5·0	+ 0·4	594·1	1·21004	1·1717	0·02383	41·96	41·96	± 0
12·93	587·3	— 4·9	+ 0·4	582·8	1·20907	1·1485	0·02336	42·81	42·83	— 0·02
13·94	575·2	— 4·8	+ 0·3	570·7	1·20805	1·1237	0·02286	43·75	43·72	+ 0·03
14·94	564·8	— 4·7	+ 0·3	560·4	1·20707	1·1025	0·02242	44·60	44·60	± 0
15·95	554·0	— 4·6	+ 0·2	549·6	1·20609	1·0804	0·02197	45·51	45·50	+ 0·01
16·95	544·0	— 4·5	+ 0·1	539·6	1·20508	1·0598	0·02155	46·40	46·39	+ 0·01
17·95	533·8	— 4·4	+ 0·1	529·5	1·20411	1·0392	0·02114	47·31	47·30	+ 0·01
20·00	514·6	— 4·2	± 0	510·4	1·20212	1·0000	0·02034	49·17	49·16	+ 0·01

Werten gut anschliessen, ergibt sich aus Kolumne 11 der Tabelle 4. Es zeigt sich also, dass ein Knick ebensowenig wie in der Dichte-Temperaturkurve in der Viscositäts-Temperaturkurve vorhanden ist.

2. Übt das Licht Einfluss auf die Viscosität des reinen Nitrobenzols?

25. Eine spezielle Untersuchung der Viscosität eines Präparates von reinem Nitrobenzol, welches während der Monate Juni, August und September 1932 dem Tageslicht ausgesetzt gewesen war[1]), ergab, dass die dadurch bedingten Änderungen ganz innerhalb der Versuchsfehler lagen.

3. Die Viscosität von wasserhaltigem Nitrobenzol.

26. Wir untersuchten ein Präparat reinen Nitrobenzols, welches nach Wasserzusatz den Smp. 5·57° C (in feuchter Luft) aufwies[2]). Die Fluidität desselben liess sich darstellen mittels der Gleichung:

$$\varphi_\theta = 31{\cdot}92^9 + 0{\cdot}80348\,\theta + 0{\cdot}002742\,\theta^2,$$

also der einer Kurve, welche der des reinen (trockenen) Materials völlig parallel verläuft. Auch hier tritt somit ein Knick nicht auf.

[1]) Vgl. L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht, Tabelle 18, S. 67. [2]) Einzelheiten finden sich bei L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht 1933, S. 67.

E. Viscositätsmessungen anderer Autoren.

27. Da diese Messungen die Kritik nach verschiedenen Richtungen herausfordern, sollen sie hier nicht weiter erörtert werden. Der Raumersparnis halber begnügen wir uns damit auf die Arbeit von TE BOEKHORST[1]) hinzuweisen.

Zusammenfassung.

Der Schmelzpunkt des reinen Nitrobenzols, welches nach zwei Methoden dargestellt war, ergab sich zu 5·76° ± 0·01° C (in trockener Wasserstoffatmosphäre). Mit dieser Flüssigkeit wurden zwischen 3° und 20° C Dichte- und Viscositätsmessungen ausgeführt, wobei sich ergab, dass sowohl die Werte der Dichte als die der Viscosität sich in diesem Intervall mittels einer quadratischen Gleichung darstellen lassen. Irgendwelche Diskontinuität der genannten Eigenschaften liegt nicht vor.

Es stellte sich heraus, dass die von M. WOLFKE und J. MAZUR gefundene Anomalie in der Dichte-Temperaturkurve des flüssigen Nitrobenzols sich nicht durch die Gegenwart von Wasser erklären lässt. Der Beweis der Existenz eines Umwandlungspunktes im flüssigen Nitrobenzol ist von WOLFKE und MAZUR nicht geliefert worden. Es tut Not die Ergebnisse der Messungen, welche von diesen Autoren am Äther und Schwefelkohlenstoff ausgeführt wurden, zu wiederholen mit einem Material, das den hohen Anforderungen der Reinheit Genüge leistet, welche bei derartigen Untersuchungen zu stellen sind.

[1]) L. C. J. TE BOEKHORST, Diss., Utrecht 1933, S. 69ff.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.
April 1933.

Über Polarisierbarkeit und Molrefraktion der Alkaliionen.

Von

R. Schoppe.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 26. 10. 33.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Molrefraktionen und Polarisierbarkeiten der Alkaliionen nach der von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf angegebenen Methode neu berechnet und mit anderen Resultaten verglichen. Ausserdem folgt eine Neuberechnung der Molrefraktionen der Alkalihalogonide auf dieser Basis und ein Vergleich mit den experimentellen Werten.

Molrefraktion und Polarisierbarkeit der Alkaliionen sind in letzter Zeit nach drei Methoden berechnet worden von Fajans - Joos, Herzfeld-Wolf und Born-Heisenberg-Mayer. Während die Methode von Fajans und Joos[1]) auf einer Abschätzung der Molrefraktion beruht, ist die zweite, von Herzfeld und Wolf[2]) angegebene, experimentell durch Dispersionsmessungen über ein relativ grosses Frequenzgebiet gestützt. J. E. Mayer[3]) berechnet die Polarisierbarkeiten mit Hilfe der Born-Heisenbergschen Methode, doch wird noch eine Korrektion für den Durchdringungs- und Verdrehungseffekt angebracht.

Die nach der ersten und zweiten Methode berechneten Werte stimmen einigermassen miteinander überein mit Ausnahme vom Li^+, bei dem die Abweichung sehr beträchtlich ist. In dieser Arbeit sollen nun die Resultate aller drei Methoden miteinander verglichen werden. Zu diesem Zweck ist eine Neuberechnung nötig, da früher bei der Berechnung benutzte Daten (Ionisierungsspannungen der Kationen und Gitterenergien der Salze), die damals lediglich abgeschätzt werden konnten, inzwischen genauer bekannt geworden sind.

Die Berechnung, die auf die in den beiden vorhergehenden Arbeiten[4]) angegebenen Beziehungen beruht, wurde folgendermassen vorgenommen:

Die Molrefraktion des Kations für die Frequenz ν berechnet sich nach der Formel $M_K = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wobei $C_i = \frac{1}{3\pi}\frac{e^2}{m}\cdot N \cdot p$ ist. Wir benutzen für die Kationen nur eine eingliederige Formel, setzen also ebenso wie Herzfeld und Wolf die Resonanzlinien nicht eigens an, weil sie

[1]) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1924. [2]) K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. Physik **78**, 195. 1925; **81**, 637. 1926. [3]) J. E. Mayer, Physic. Rev. **43**, 605. 1933. [4]) K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, loc. cit.

nur einen kleinen Beitrag zur Dispersion liefern würden, so dass nur eine einzige Eigenfrequenz ν_0 auftritt, nämlich die Frequenz des Schwerpunktes der kontinuierlichen Absorption, die sich an die Seriengrenze anschliesst. Diese Frequenz bzw. die zugehörige Wellenlänge ist nach HERZFELD und WOLF bestimmt zu $\lambda_0 = \frac{289}{Q_J - Q_G} - \Delta\lambda$, wobei Q_G die Gitterenergie, Q_J die Ionisierungsspannung und $\Delta\lambda$ die Verschiebung des Schwerpunktes der kontinuierlichen Absorption gegen die Seriengrenze bedeutet.

Zur Berechnung wurden die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Daten benutzt:

Tabelle 1. p-Werte, Ionisierungsspannungen und $\Delta\lambda$-Werte.

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
p[1]	1·14	2·37	4·60	4·90	5·61
$Q_{J_{K^+}} \rightarrow Q_{J_{K^{++}}}$ in eV .	75·28[2]	47·5[2]	31·7[2]	25·3[3]	21·5[3]
$\Delta\lambda$	20	30	50	70	90

Tabelle 2. Gitterenergien der Salze[4]).

	F	Cl	Br	J
Li^+	283	224	210	191
Na	247	183[5])	172[5])	159[5])
K	214	164[5]	156[5])	146[5])
Rb.	187	157[5])	149[5])	140[5])
Cs.	191	164	157	143

Mit diesen ergeben sich für die Molrefraktion und Polarisierbarkeit der Kationen die Zahlen der Tabellen 3 und 4.

Tabelle 3. Molrefraktion der Kationen.

		$Q_J - Q_G$	λ der Grenze	λ d. Schwerpunktes	$\nu_1^2 \cdot 10^{-30}$	$(\nu^2 - \nu_1^2) \cdot 10^{-30}$	$C_i \cdot 10^{-31}$	Molrefraktion
Li^+	F	1448	199·6	180	277·9	277·63	1·86	0·0670
	Cl	1501	192	172	304·2	303·96		0·0712
	Br	1521	190	170	311·4	311·14		0·0598
	J	1540	188	168	318·9	318·63		0·0584
Na^+	F	834	346	316	90·13	89·87	3·863	0·43
	Cl	909·5	317·8	287·8	108·6	108·34		0·357
	Br	920·5	314	284	111·6	111·34		0·347
	J	933·5	309·4	279·4	114·9	114·64		0·337

[1]) Handb. d. Physik **20**, 490 und 491. [2]) KALLMANN und ROSEN, Physikal. Z. **32**, 521. 1931. [3]) MOHLER, Physic. Rev. **27**, 515. 1926. [4]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, loc. cit. [5]) MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik IV, 3, 632.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

		$Q_J - Q_G$	λ der Grenze	λ d. Schwerpunktes	$\nu_1^2 \cdot 10^{-30}$	$(\nu^2 - \nu_1^2) \cdot 10^{-30}$	$C_i \cdot 10^{-31}$	Molrefraktion
K^+	*F*	515	561·0	511	34·47	34·2	7·498	2·19
	Cl	565	511·5	461·5	42·26	42·0		1·79
	Br	573	504·5	454·4	43·59	43·33		1·74
	J	583	495·7	445·7	45·31	45·05		1·67
Rb^+	*F*	393	735	665	20·35	20·1	7·99	3·98
	Cl	422·6	681·9	613·9	23·89	23·6		3·39
	Br	430·6	671·2	601·2	24·9	24·6		3·25
	J	439·6	656·0	582	26·2	25·9		3·09
Cs^+	*F*	303	954	864	12·06	11·8	9·14	7·59
	Cl	330	876	786	14·57	14·3		6·16
	Br	337	858	768	16·26	16·0		5·98
	J	351	805	715	17·6	17·34		5·18

Tabelle 4.
Molrefraktionen und Polarisierbarkeiten der Kationen.

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
M_{K^+}	0·0616	0·38	1·8	3·43	6·25
α_{K^+}	0·0243	0·152	0·74	1·38	2·38

Der Vergleich der nach den drei Methoden berechneten Polarisierbarkeiten gestaltet sich folgendermassen:

Tabelle 5. Polarisierbarkeiten der Kationen.

	Fajans-Joos	J. E. Mayer	Herzfeld-Wolf-Schoppe
Li^+	0·079	0·025	0·024
Na^+	0·197	0·15	0·15
K^+	0·879	0·8	0·74
Rb^+	1·485	1·5 (?)	1·38
Cs^+	2·577	2·35	2·38

In der Tabelle 5 sind die Werte für die Polarisierbarkeiten, die nach den drei Methoden berechnet sind, zusammengestellt. Die in dieser Arbeit berechneten Werte stimmen besser mit denen von J. E. Mayer überein als die von Fajans und Joos. Sie sind kleiner als Mayers Werte und beträchtlich kleiner als die von Fajans, was am deutlichsten beim *Li* hervortritt, wo der von Fajans angegebene viel zu gross ist.

Ausserdem wurden auch die Molrefraktionen der Alkalihalogenide neu berechnet. Tabelle 6 und 7 geben die berechneten und experimentellen Molrefraktionen der Salze wieder:

Tabelle 6. Berechnete Molrefraktionen der Salze.

	F	*Δ*	*Cl*	*Δ*	*Br*	*Δ*	*J*
Li^+	2·09	4·75	6·84	2·12	8·96	4·50	13·46
Δ	1·07		1·35		1·39		1·61
Na^+	3·16	5·03	8·19	2·16	10·35	4·72	15·07
Δ	2·40		2·77		2·51		2·03
K^+	5·56	5·40	10·96	1·90	12·86	4·26	17·10
Δ	2·61		2·05		2·30		3·20
Rb^+	9·27	4·84	13·01	2·15	15·16	5·14	20·30
Δ	3·35		3·94		3·91		4·43
Cs^+	11·52	4·43	16·95	2·12	19·07	5·66	24·73

Tabelle 7. Experimentelle Molrefraktionen[1]).

	F	*Δ*	*Cl*	*Δ*	*Br*	*Δ*	*J*
Li^+	2·34	5·25	7·59	2·97	10·56	5·42	15·98
Δ	0·68		0·93		1·00		1·10
Na^+	3·02	5·50	8·52	3·04	11·56	5·51	17·07
Δ	2·15		2·33		2·42		2·68
K^+	5·17	5·68	10·85	3·14	13·98	5·77	19·75
Δ	1·58		1·70		1·80		1·96
Rb	6·74	5·81	12·55	3·23	15·78	5·93	21·71
Δ	2·17		2·70		2·68		2·56
Cs	9·51	5·74	15·25	3·21	18·46	5·81	24·27

Die beiden letzten Tabellen zeigen, dass die Übereinstimmung der Absolutzahlen in der rechten unteren Ecke besser geworden ist, vor allem bei den *Rb*- und *Cs*-Salzen, während sie bei den anderen fast genau wie in der vorigen Arbeit ist. Auch die Differenzen in den Vertikalspalten sind zum Teil um einiges besser geworden.

Herrn Prof. K. L. Wolf bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

---

[1]) Spangenberg, Z.Krist. **57**, 494. 1923.